

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001 年 11 月 1 日 (01.11.2001)

PCT

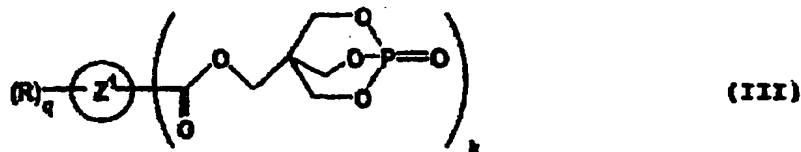
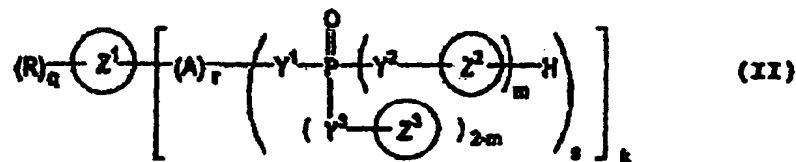
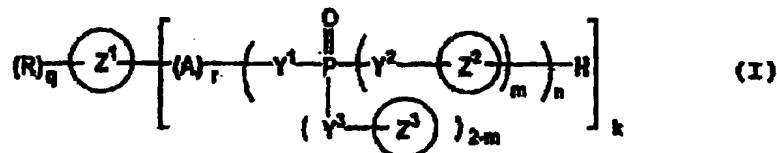
(10) 国際公開番号
WO 01/81356 A1

- (51) 国際特許分類: C07F 9/12, 9/6574 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒590-8501 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/03423
- (22) 国際出願日: 2001 年 4 月 20 日 (20.04.2001) (72) 発明者; および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 恩地陽子 (ONCHI, Yoko) [JP/JP]; 〒671-1234 兵庫県姫路市網干区新在家 1367-21-804 Hyogo (JP). 高橋郁夫 (TAKAHASHI, Ikuo) [JP/JP]; 〒651-2136 兵庫県神戸市西区中野 2-7-4 Hyogo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- | | | | |
|---------------|------------------------------|----|---|
| 特願2000-125777 | 2000 年 4 月 26 日 (26.04.2000) | JP | (74) 代理人: 弁理士 鎌田充生 (KUWATA, Mitsuo); 〒530-0047 大阪府大阪市北区西天満 6 丁目 3 番 19 号 フヨウビル 10 階 Osaka (JP). |
| 特願2000-125778 | 2000 年 4 月 26 日 (26.04.2000) | JP | |
| 特願2000-125779 | 2000 年 4 月 26 日 (26.04.2000) | JP | |
| 特願2000-247140 | 2000 年 8 月 17 日 (17.08.2000) | JP | |
| 特願2000-339664 | 2000 年 11 月 7 日 (07.11.2000) | JP | (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US. |

[続葉有]

(54) Title: PHOSPHORUS COMPOUND

(54) 発明の名称: リン含有化合物



(57) Abstract: A phosphorus compound represented by the following formula (I), (II), or (III) wherein Z^1 , Z^2 , and Z^3 each represents a cycloalkane ring, cycloalkene ring, polycyclic aliphatic hydrocarbon ring, or aromatic hydrocarbon ring; R represents halogeno, hydroxyl, carboxyl, halocarboxyl, alkyl, alkoxy, alkenyl, or aryl; A represents a polyvalent group corresponding to an alkane; Y^1 , Y^2 , and Y^3 each represents -O-, -S-, or -NR¹- (R¹ is hydrogen or alkyl); k is an integer of 1 to 6; m is an integer of 0 to 2; n is an integer of 1 or larger; q is an integer of 0 to 5; r is 0 or 1; and s is an integer of 1 to 4. The phosphorus compound has excellent heat resistance and is useful as a flame retardant, plasticizer, or stabilizer.

[続葉有]



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

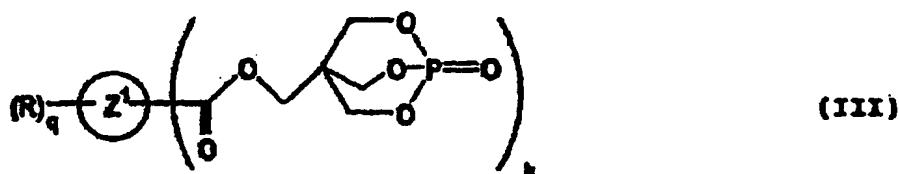
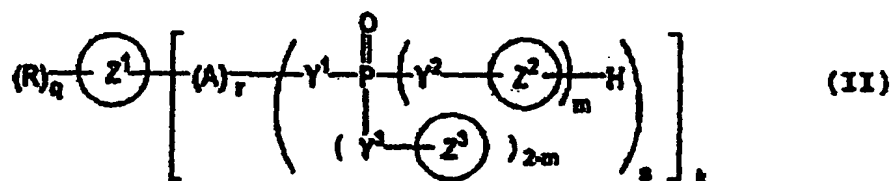
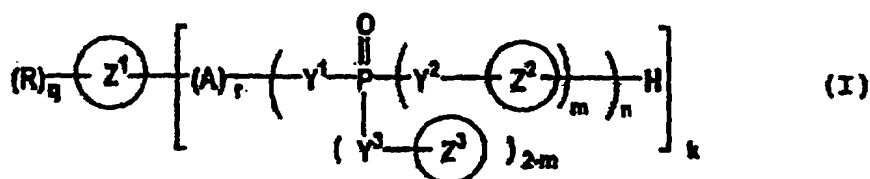
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正 受領の際には再公開される。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明のリン含有化合物は、下記式 (I)、(II) 又は (III) で表される。



(式中、 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 は、シクロアルカン環、シクロアルケン環、多環式脂肪族炭化水素環又は芳香族炭化水素環を、 R は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロカルボキシ基、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基又はアリール基を、 A は、アルカンに対応する多価基を、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR^1-$ (R^1 は水素原子又はアルキル) を、 k は1～6の整数、 m は0～2の整数、 n は1以上の整数、 q は0～5の整数、 r は0又は1、 s は1～4の整数を示す。) 前記リン含有化合物は、耐熱性に優れ、難燃化剤、可塑剤又は安定剤として有用である。

明 細 書

リン含有化合物

5

技術分野

本発明は、種々の材料〔例えば、ホットメルト接着剤、感熱性粘着剤、ディレードタック粘着剤(delayed tack adhesive)、熱転写受像材料、カラー写真感光剤、溶融型インクジェット用インク、振動吸収材料、鉛筆芯などの組成物〕、さらには有機化合物、特に有機高分子化合物（塩化ビニル樹脂など）、潤滑油、熱媒(heat transfer medium)などに用いられる添加剤（特に、難燃化剤、可塑剤、安定化剤など）として有用なリン含有化合物およびその製造方法に関する。

背景技術

15 従来、有機高分子に難燃性や安定性を付与するため、成形時に、難燃剤や安定剤などの添加剤を有機高分子に添加している。このような添加剤としては、無機化合物、リン含有化合物（芳香族リン酸エステル、リン含有脂肪族縮合化合物など）、ハロゲン含有化合物（有機ハロゲン化合物、ハロゲン含有有機リン化合物など）などが挙げられる。これらの添加剤の中でも、ハロゲン含有化合物は高い難燃性を付与できる。ハロゲン含有化合物の代表的な例としては、テトラブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、トリ（ジクロロプロピル）ホスフェート、トリ（ジブロモプロピル）ホスフェートなどが挙げられる。

25 しかし、ハロゲン含有化合物は、樹脂成形過程で熱分解してハロゲン化水素を発生し、金型を腐食したり、樹脂を劣化させるだけでなく、作業環境の悪化を引き起こす。さらに、燃焼に伴って発生する有毒ガス（ハロゲン化水素）によって、人体や環境にも悪影響を及ぼす。

一方、非ハロゲン系添加剤のうち、金属水酸化物（水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムなど）、金属酸化物（酸化アンチモン、アルミナなど）などの無機化合物は、難燃効果が低く、所望の難燃性を得るためには多量の無機化合物を添加する必要がある。そのため、樹脂本来の特性を損なう虞がある。

また、ハロゲンを含まず、比較的高い難燃効果を示す添加剤として、トリフェニルホスフェート（以下、T P Pという場合がある）、トリクレジルホスフェートなどの芳香族リン酸エステルが使用されている。特に、T P Pは優れた難燃性を示すため汎用されているが、揮発性が高く、樹脂組成物の成形加工時に揮発し、金型を汚染して、成形品表面の外観不良を招く場合がある。

さらに、前記例示のハロゲン系添加剤及び非ハロゲン系添加剤とを組み合わせ使用しても、その難燃効果は未だ十分でない。

なお、特公昭51-19858号公報、特公平2-18336号公報及び特開平5-1079号公報には、種々の樹脂（ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂など）の難燃性を高めるための低揮発性の縮合有機リン化合物が記載されている。特に、特公昭51-19858号公報には、アリーレンジオールとジアリールホスフォクロリデートとを反応させて、前記縮合リン酸エステルを製造する方法が開示されている。しかし、これらの縮合リン酸エステルは、T P Pより耐熱性には優れているものの、高い難燃性を付与するのが困難である。

なお、特開昭57-55947号公報には、ハロゲン含有樹脂に、亜鉛有機酸塩、第I I a族金属有機酸塩、エポキシ化合物及び／又は有機ホスファイト化合物、及び特定の有機ホスフェート化合物を添加して得られたハロゲン含有樹脂組成物が開示され、この樹脂組成物は安定性（特に耐候安定性）に優れていることが記載されている。前記有機ホスフェート化合物としては、2又は3価のアルコールのリン酸エステルが開示されており、前記2又は3価のアルコー

ルとして、エチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジオール、1, 4-フェニルジメタノール、水添ビスフェノールなどが開示されている。

また、ビシクロリン酸エステル化合物は ORGANIC PHOSPHOROUS
5 COMPOUNDS vol. 6 (a Division of John Wiley & Sons. Inc.) 等多
くの刊行物に記載されている。さらに、特公平3-14072号公
報、特開平11-35833号公報、特開平9-286910号公
報、特開昭58-187451号公報にも、種々のビシクロリン酸
10 エステル化合物が開示されており、これらの化合物が種々の樹脂に
対する添加剤（難燃剤など）として使用できることが開示されてい
る。しかし、それらの効果（難燃効果など）は未だ十分でない。

本発明の目的は、耐熱性に優れ、難燃化剤、可塑剤又は安定剤と
して有用で新規なリン含有化合物を提供することにある。

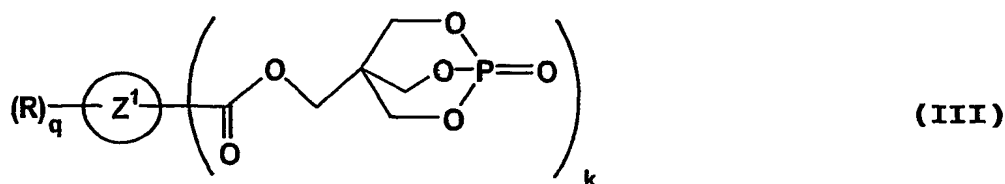
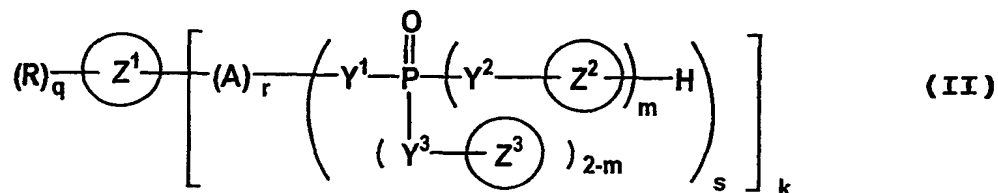
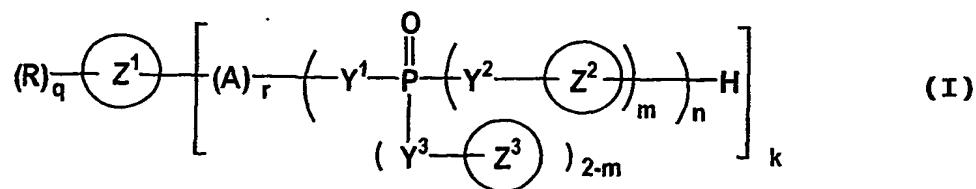
本発明の他の目的は、低揮発性で、樹脂に高い難燃性を付与でき
15 るリン含有化合物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、高い難燃性を付与できるリン含有化
合物を簡便かつ高収率及び高純度で製造する方法を提供すること
にある。

20 発明の開示

本発明は、上記課題を達成するため、鋭意検討を重ねた結果、特
定の環構造を有するリン含有化合物が、樹脂に高い難燃性を付与
できるとともに、可塑剤又は安定剤などとして有用であることを見出
し、本発明を完成するに至った。

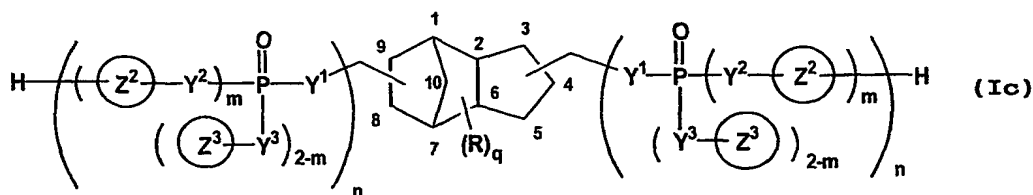
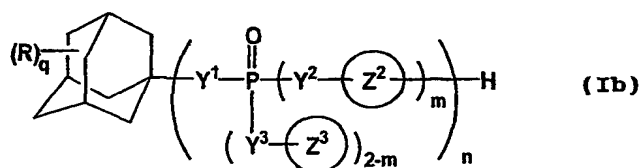
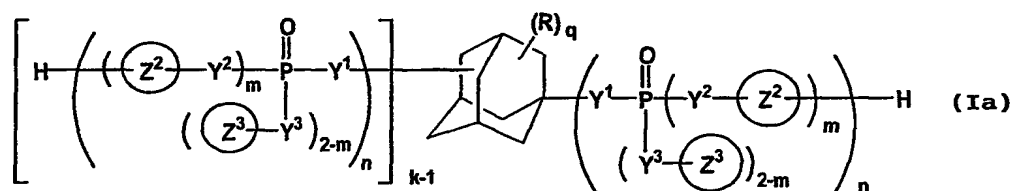
25 すなわち、本発明のリン含有化合物は、下記式（I）、（II）又
又は（III）で表される。



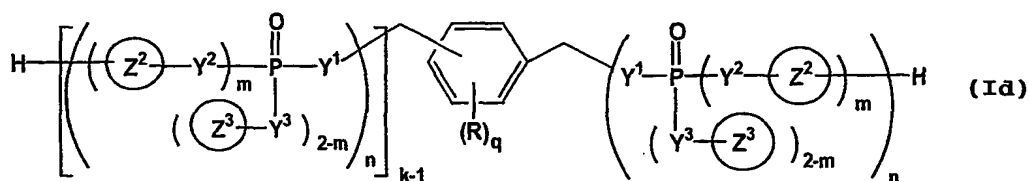
- (式中、 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 は、同一又は異なって、シクロアルカン環、シクロアルケン環、多環式脂肪族炭化水素環又は芳香族炭化水素環を示す。これらの環は置換基を有していてもよい。Rは、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロカルボキシル（ハロホルミル）基、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基又はアリール基を示す。Aは、アルカンに対応する多価基を示す。 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、同一又は異なって、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR^1-$ （式中、 R^1 は、水素原子又はアルキル基を示す）を示す。kは1～6の整数、mは0～2の整数、nは1以上の整数、qは0～5の整数、rは0又は1、sは1～4の整数を示す。ただし、 Z^1 がシクロヘキサン環、qが0であり、かつkが1である場合、Aの係数rは1であり、 Z^1 がシクロヘキサン環、qが0であり、かつkが2～6である場合、Aの係数rのうち、少なくとも1つが1である； Z^1 がベンゼン環であり、kが1の場合、Aの係数rは1であり、 Z^1

がベンゼン環であり、 k が2～6の場合、 A の係数 r のうち、少なくとも1つが1である)

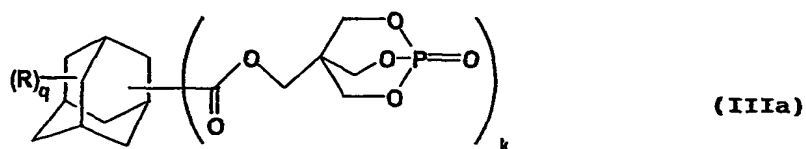
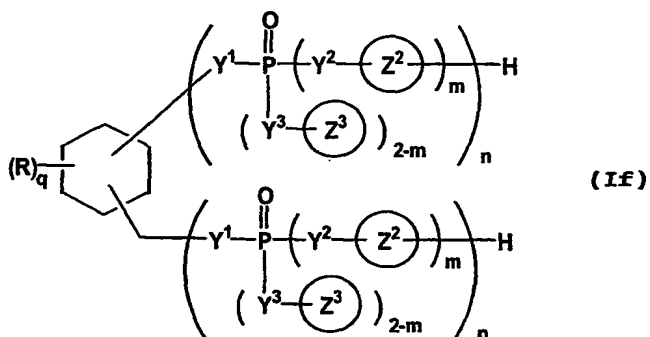
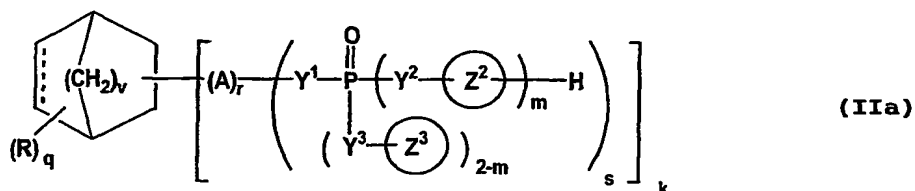
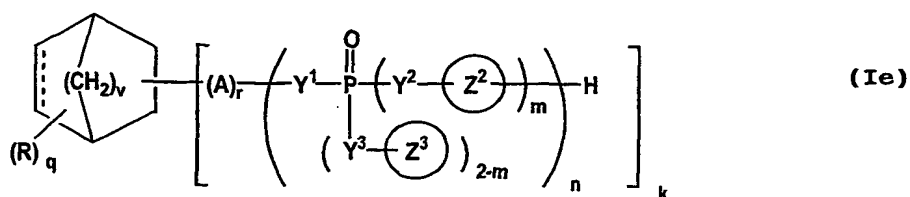
- 前記環 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 は、脂肪族2環式炭化水素環（例えば、ノルボルナン環）、脂肪族3環式炭化水素環（例えば、アダマンタン環、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン環又はベンゼン環であつてもよい。式(I)において、 R は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} アルコキシ基であつてもよい。 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、 $-O-$ であつてもよい。 k は1又は2、 n は1、 q は0～2であつてもよい。前記式(I)、(II)又は(III)で表されるリン含有化合物は、下記式(Ia)、(Ib)、(Ic)、(Id)、(Ie)、(If)、(IIa)又は(IIIa)で表される化合物であつてもよい。



15



6



5 (式中、下記構造

は、単結合又は二重結合を示す。vは0～2を示す。Z²、Z³、R、Y¹、Y²、Y³、k、m、n、q、r及びsは前記に同じ)

本発明には、前記リン含有化合物を製造する方法も含まれる。

10

図面の簡単な説明

図1は、実施例A1で得られたアダマンチルビス(ジフェニルホスフェート)の¹H-NMRスペクトルである。

図2は、実施例A1で得られたアダマンチルビス(ジフェニルホス

フェート)の赤外線吸収スペクトルである。

図3は、実施例B1で得られたアダマンチルジフェニルホスフェートの ^1H -NMRスペクトルである。

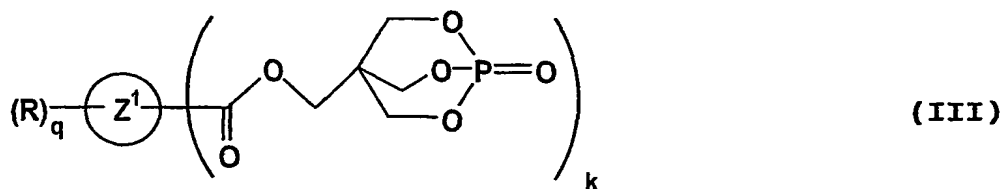
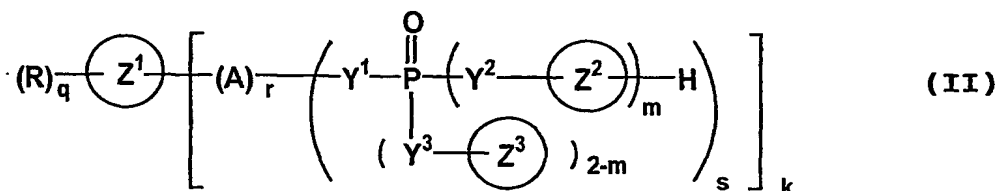
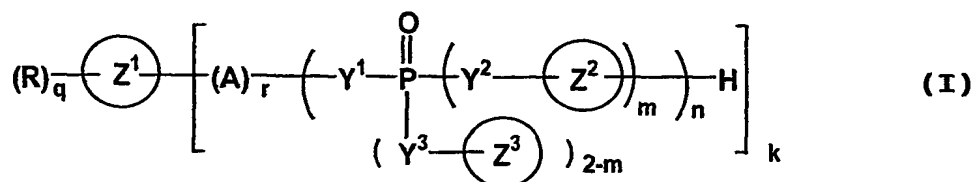
図4は、実施例B1で得られたアダマンチルジフェニルホスフェートの赤外線吸収スペクトルである。

図5は、実施例F1で得られた(1-オキソ-2,6,7-トリオキサ-1-ホスファビシクロ[2.2.2]-オクト-4-イル)メチル アダマンタンカルボネートの ^1H -NMRスペクトルである。

図6は、実施例F1で得られた(1-オキソ-2,6,7-トリオキサ-1-ホスファビシクロ[2.2.2]-オクト-4-イル)メチル アダマンタンカルボネートの赤外線吸収スペクトルである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のリン含有化合物は、下記式(I)、(II)又は(III)で表される。



(式中、 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 は、同一又は異なって、シクロアルカン環、シクロアルケン環、多環式脂肪族炭化水素環又は芳香族炭化水素環を示す。これらの環は置換基を有していてもよい。R は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロカルボキシ基、
5 アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基又はアリール基を示す。
A は、アルカンに対応する多価基を示す。 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、同一又は異なって、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR^1-$ (式中、 R^1 は、水素原子又はアルキル基を示す)

Z^1 、 Z^2 及び Z^3 で表されるシクロアルカン環には、例えば、シ
10 クロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、
シクロオクタン、シクロノナン、シクロドデカン、シクロペンタデ
カン、シクロオクタデカン環などの C_{4-20} シクロアルカン環 (好ま
しくは C_{4-16} シクロアルカン環、さらに好ましくは C_{4-12} シクロア
ルカン環) などが挙げられる。シクロアルケン環としては、前記シ
15 クロアルカン環に対応する環 (例えば、シクロヘキセン環、シクロ
オクテン環などの C_{4-20} シクロアルケン環 (好ましくは C_{4-16} シク
ロアルケン環、さらに好ましくは C_{4-12} シクロアルケン環) などが
挙げられる。

Z^1 、 Z^2 及び Z^3 で表される脂肪族多環式炭化水素環には、脂肪
20 族架橋環式炭化水素環及び脂肪族縮合炭化水素環が含まれる。

脂肪族架橋環式炭化水素環としては、ピナン、ボルナン、ノルピ
ナン、ノルボルナン環などの 2 環式炭化水素環；ホモブレダン、ア
ダマンタン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン、トリシクロ
[4. 3. 1. 1^{2,5}] ウンデカン環などの 3 環式炭化水素環；テト
25 ラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン、パーヒドロ-1,
4-メタノー-5, 8-メタノナフタレン環などの 4 環式炭化水素環
など]、ジエン類の二量体の水素添加物 [例えば、シクロペンタジエ
ン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエンなどのシクロアルカ
ジエンの二量体の水素添加物 (例えば、パーヒドロ-4, 7-メタ

ノインデンなど)、ブタジエンの二量体(ビニルシクロヘキセン)やその水素添加物、ブタジエンとシクロペンタジエンとの二量体(ビニルノルボルネン)やその水素添加物など]などが含まれる。好ましい架橋環式炭化水素環は、ノルボルナン環などの2環式環、アダマンタン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン環などの3環式環であり、特に好ましい架橋環式炭化水素環は、アダマンタン環及びトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン環である。

縮合環式炭化水素環には、例えば、パーヒドロナフタレン環(デカリン環)、パーヒドロアントラセン環、パーヒドロフェナントレン環、パーヒドロアセナフテン環、パーヒドロフルオレン環、パーヒドロインデン環、パーヒドロフェナレン環などの5~8員シクロアルカン環が縮合した縮合環が例示できる。

芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環などの炭素数6~14、好ましくは6~10の芳香族炭化水素環などが挙げられる。好ましい芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環が挙げられる。

Rで表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が挙げられる。好ましいハロゲン原子は、塩素原子である。ハロカルボキシル基としては、クロロカルボキシル基、ブロモカルボキシル基、ヨードカルボキシル基などが挙げられる。好ましいハロカルボキシル基は、クロロカルボキシル基である。

アルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、イソブチル、t-ブチル、t-ペンチル、ヘキシル、イソオクチル、t-オクチル、2-エチルヘキシル基などのC₁₋₈アルキル基(好ましくはC₁₋₆アルキル基、さらに好ましくはC₁₋₄アルキル基、特にメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル基)などが挙げられる。

前記アルキル基は置換基を有していてもよい。置換基としては、種々の置換基、例えば、フェニル基などのC₆₋₁₈アリール基、ハロ

ゲン原子(フッ素、塩素、臭素またはヨウ素原子)、ヒドロキシル基、メトキシ、エトキシ基などの C_{1-8} アルコキシ基)、カルボキシル基、ジフェニルホスホロキシ基などのジアリールホスホロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基などが例示できる。これらの置換基は、単
5 独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

好ましい置換基には、例えば、ヒドロキシル基、ジアリールホスホロキシ基アミノ基などが挙げられる。なお、前記置換基の数は、特に制限されないが、例えば、0~4、好ましくは0~3、さらに好ましくは0~2程度である。

10 より具体的には、ヒドロキシル基で置換されたアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、3-、2-、又は1-ヒドロキシ-n-プロピル基、1-又は2-ヒドロキシイソプロピル基、ヒドロキシ-t-ブチル基、1,2-ジヒドロキシエチル基、1,2-又は2,3-ジヒドロキシ-n-プロピル基、好ましくは、ヒドロキシメチル基、1,2-
15 ジヒドロキシエチル基などが挙げられる。

ジアリールホスホロキシ基で置換されたアルキル基としては、例えば、ジフェニルホスホロキシメチル基、ジクレジルホスホロキシメチル基、ジフェニルホスホロキシエチル基、ジクレジルホスホロキシエチル基、3-、2-、又は1-ジフェニルホスホロキシ-n-プロピル基、3-、2-、又は1-ジクレジルホスホロキシ-n-プロピル基、1-
20 又は2-ジフェニルホスホロキシイソプロピル基、1-又は2-ジクレジルホスホロキシイソプロピル基、ジフェニルホスホロキシ-t-ブチル基、ジクレジルホスホロキシ-t-ブチル基、1,2-ビス(ジフェニルホスホロキシ)エチル基、1,2-ビス(ジクレジルホスホロキシ)エチル基、
25 1,2-又は2,3-ビス(ジフェニルホスホロキシ)-n-プロピル基、1,2-又は2,3-ビス(ジクレジルホスホロキシ)-n-プロピル基、好ましくは、ジフェニルホスホロキシメチル基、1,2-ビス(ジフェニルホスホロキシ)エチル基などが挙げられる。

アミノ基で置換されたアルキル基としては、アミノメチル基、ア

ミノエチル基、3-、2-、又は1-アミノ-n-プロピル基、1-又は2-アミノイソプロピル基、アミノ-t-ブチル基、1,2-ジアミノエチル基、1,2-又は2,3-ジアミノ-n-プロピル基、好ましくは、アミノメチル基、1,2-ジアミノエチル基などが挙げられる。

- 5 アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、イソブトキシ、t-ブトキシ、t-ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、イソオクチルオキシ、t-オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ基などのC₁₋₈アルコキシ基(好ましくはC₁₋₆アルコキシ基、さらに好ましくはC₁₋₄アルコキシ基、特にメ
10 トキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ基)などが挙げられる。

アルケニル基としては、ビニル、アクリル、メタクリル、イソプテニル、スチレニル、1,3-ブタジエニル、イソプレニル基、好ましくはビニル基、メタクリル基などが挙げられる。

- 15 アリール基としては、フェニル、ナフチル基などのC₆₋₁₄アリール基、好ましくはC₆₋₁₀アリール基、さらに好ましくはフェニル基などが挙げられる。

- 前記アリール基は置換基を有していてもよい。置換基としては、種々の置換基、例えば、メチル、エチル基などのC₁₋₈アルキル基(好
20 ましくはC₁₋₆アルキル基、さらに好ましくはC₁₋₄アルキル基);シクロヘキシル基などのC₃₋₈シクロアルキル基;フェニル基などのC₆₋₁₈アリール基;ベンジル基などのC₆₋₁₂アリール-C₁₋₄アルキル基;ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素又はヨウ素原子);ヒドロキシル基;メトキシ、エトキシ基などのC₁₋₈アルコキシ基(好ましくはC₁₋₆アルコキシ基、さらに好ましくはC₁₋₄アルコキシ基);カル
25 ボキシル基;メトキシカルボニル基などのC₁₋₄アルコキシカルボニル基;メチルカルボニル基などのC₁₋₄アルキル-カルボニル基;C₆₋₁₂アリール-カルボニル基;アセチルオキシ基などのC₁₋₆アシルオキシ基;シアノ基;ニトロ基;スルホニル基などが例示できる。

これらの置換基は、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

好ましい置換基には、例えば、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子、特にアルキル基又はアルコキシ基などが挙げられる。

なお、前記置換基の数は、特に制限されないが、0～4、好ましくは0～3、さらに好ましくは0～2程度である。置換基の位置は、ベンゼン環の2-、3-又は4-位、2, 6-又は3, 5-位、2, 4, 6-位などであってもよい。

より具体的には、アルキル基で置換（修飾）されたアリール基としては、o-, m-又はp-トルイル基、o-, m-又はp-エチルフェニル基、o-, m-又はp-n-オクチルフェニル基、o-, m-又はp-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェニル基、o-, m-又はp-t-ブチルフェニル基、2, 6-, 2, 5-, 2, 4-, 2, 3-, 3, 5-又は3, 4-キシリル基、2, 4, 6-又は3, 4, 5-トリメチルフェニル基、2, 6-, 2, 5-, 2, 4-, 2, 3-, 3, 5-又は3, 4-ジ-t-ブチルフェニル基、2-メチル-6-t-ブチルフェニル基などのモノ、ジ又はトリC₁₋₆アルキルフェニル基；2-又は3-メチル-1-ナフチル基、1-, 3-又は4-メチル-2-ナフチル基などのモノ、ジ又はトリC₁₋₆アルキルナフチル基などが挙げられる。

好ましいアルキル置換アリール基としては、例えば、o-, m-又はp-トルイル基、p-エチルフェニル基、p-t-ブチル基、p-(1, 1-3, 3-テトラメチルブチル)フェニル基、2, 4-, 3, 4-又は3, 5-キシリル基、2, 4-又は2, 6-ジ-t-ブチル基、2-メチル-6-t-ブチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基などのモノ、ジ又はトリC₁₋₄アルキルフェニル基、2-メチル-1-ナフチル基などのモノ、ジ又はトリC₁₋₄アルキルナフチル基）などが挙げられる。

アルコキシ基で置換（修飾）されたフェニル基としては、o-, m-又はp-メトキシフェニル基、o-, m-又はp-エトキシフ

エニル基、*o*-、*m*-又は*p*-*n*-プロポキシフェニル基、*o*-、*m*-
 又は*p*-イソプロポキシフェニル基、*o*-、*m*-又は*p*-*t*-ブ
 トキシフェニル基、*o*-、*m*-又は*p*-*t*-ペントキシフェニル基、
 2, 3-, 2, 4-, 2, 5-, 2, 6-, 3, 4-又は3, 5-ジメトキシフェニル基、2, 3-,
 5 2, 4-, 2, 5-, 2, 6-, 3, 4-又は3, 5-ジエトキシフェニル基、2, 3-, 2, 4-,
 2, 5-, 2, 6-, 3, 4-又は3, 5-ジイソブトキシフェニル基、2, 3-, 2, 4-,
 2, 5-, 2, 6-, 3, 4-又は3, 5-ジ-ターシャリブトキシフェニル基、
 2, 3, 4-, 2, 4, 6-, 3, 4, 5-, 2, 3, 5-又は2, 3, 6-トリメトキシフェニル
 基、2, 3, 4-, 2, 4, 6-, 3, 4, 5-, 2, 3, 5-又は2, 3, 6-トリエトキシフェ
 10 ニル基などのモノ、ジ又はトリC₁₋₆アルコキシフェニル基などが挙
 げられる。

好ましいアルコキシ置換アリール基としては、例えば、*o*-、*m*-
 又は*p*-メトキシフェニル基、2, 6-又は3, 5-ジメトキシフェニル
 基、3, 4, 5-又は2, 4, 6-トリメトキシフェニル基などのモノ、ジ又は
 15 トリC₁₋₄アルコキシフェニル基)である。

前記環Z¹、Z²及びZ³は、置換基Rで置換(修飾)されていて
 もよい。前記R(特にアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基
 など)が置換した脂肪族多環式炭化水素環(特にアダマンタン環)
 としては、例えば、次のような環が挙げられる。

20 アルキル基で置換されたアダマンタン環[例えば、メチルアダマ
 ンタン環、エチルアダマンタン環、*n*-プロピルアダマンタン環、イ
 ソプロピルアダマンタン環、ジメチルアダマンタン環、ジエチルア
 ダマンタン環、トリメチルアダマンタン環、トリエチルアダマンタ
 ン環などのモノ、ジ又はトリC₁₋₆アルキルアダマンタン環(好まし
 25 くはメチルアダマンタン環、ジメチルアダマンタン環、ジエチルア
 ダマンタン環などのモノ又はジC₁₋₄アルキルアダマンタン環)]

アルコキシ基で置換されたアダマンタン環[例えば、メトキシア
 ダマンタン環、イソブトキシアダマンタン環、*n*-プロポキシアダマ
 ンタン環、イソプロポキシアダマンタン環、ジメトキシアダマンタ

ン環、ジイソプトキシアダマンタン環などのモノ、ジ又はトリ C_{1-6} アルコキシアダマンタン環（好ましくはジメトキシアダマンタン環、ジイソプトキシアダマンタン環などのモノ又はジ C_{1-4} アルコキシアダマンタン環）]

- 5 ヒドロキシル基で置換されたアダマンタン環 [例えば、2-又は 3-ヒドロキシアダマンタン環、2, 4-又は 3, 5-ジヒドロキシアダマンタン環、3, 5, 7-トリヒドロキシアダマンタン環などのモノ、ジ又はトリヒドロキシアダマンタン環（好ましくは 2-又は 3-ヒドロキシアダマンタン環、3, 5-ジヒドロキシアダマンタン環、3, 5, 7-トリヒドロキシアダマンタン環などのジ又はトリヒドロキシアダマンタン環）]
- 10

前記基 R が置換した芳香族炭化水素環（特にベンゼン環）としては、前記例示の置換フェニル基に対応する置換ベンゼン環（例えば、モノ、ジ又はトリ C_{1-4} アルキルベンゼン環、モノ、ジ又はトリ C_{1-4} アルコキシベンゼン環など）が挙げられる。

- 15 好ましい環 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 は、置換基（ヒドロキシル基、ハロゲン原子、 C_{1-8} アルキル基、 C_{1-8} アルコキシ基など）を有していてもよいノルボルナン環又はアダマンタン環などの脂肪族 2 又は 3 環式炭化水素環又は前記置換基を有していてもよいベンゼン環である。また、置換基（ヒドロキシル基、ハロゲン原子、 C_{1-8} アルキル基、 C_{1-8} アルコキシ基など）を有していてもよいシクロヘキサン環などの C_{6-12} シクロアルカン環又は前記置換基を有していてもよいシクロヘキセン環などの C_{6-12} シクロアルケン環などであってもよい。
- 20

- A は、アルカン（例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタンなどの C_{1-6} アルカン、好ましくは C_{1-4} アルカン、さらに好ましくは C_{1-2} アルカン）に対応する多価基を示し、通常、2 又は 3 価基である。なお、結合手はいずれの炭素原子が有していてもよい。
- 25

Y^1 、 Y^2 及び Y^3 で表される $-NR^1-$ において、基 R^1 で表されるアルキル基としては、前記例示のアルキル基（例えば、メチル、

エチル、プロピル、ブチルなどの C_{1-6} アルキル基、好ましくは C_{1-4} アルキル基、特にメチル基又はエチル基)が例示できる。基 $-NR^1-$ としては、 $-N(CH_3)-$ 、 $-N(C_2H_5)-$ などが挙げられる。好ましい Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、 $-O-$ 又は $-NR^1-$ 、特に $-O-$ である。

k は1～6の整数であり、環 Z に応じて異なるが、通常、1～3である。 n は1以上の整数(例えば1～5、好ましくは1～3、さらに好ましくは1～2)であり、通常、1である。 q は0～5の整数であり、通常、0～3、好ましくは0～2程度である。 s は1～4の整数であり、通常、 k が1である場合、 s は2～4であり、 k が2～6である場合、 s のうち少なくとも1つは2～4である。

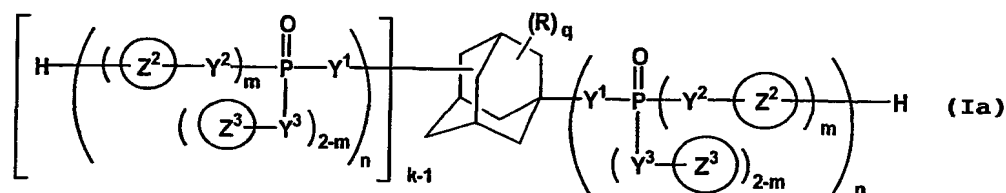
なお、 k に対応するユニットで、基 A と基 Z^2 及び/又は Z^3 を含むユニットの種類は、 k の値によって異なってもよい。また、 n 又は s に対応するユニットで、基 Y^1 とリン原子を含むユニットの種類は、 n 又は s の値に応じてそれぞれ異なってもよい。さらに、 R 及び A の種類は、 q 及び r の値によってそれぞれ異なってもよい。

式(I)、(II)又は(III)で表されるリン含有化合物のうち、代表的な化合物としては、例えば、(i)前記式(I)において、 Z^1 がアダマンタン環、 k が2以上、 r が0であるリン含有化合物[式(Ia)で表される化合物]、(ii)前記式(I)において、 Z^1 がアダマンタン環、 k が1、 r が0であるリン含有化合物[式(Ib)で表される化合物]、(iii)前記式(I)において、 Z^1 がトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン環、 k が2、 n 及び r が1であり、 A がメチレン基であるリン含有化合物[式(Ic)で表される化合物]、(iv) Z^1 がベンゼン環であり、 r が1であり、 A がメチレン基であるリン含有化合物[式(Id)で表される化合物]、(v)前記式(I)又は(II)において、 Z^1 がシクロヘキサン環、ノルボルナン環などのなどの飽和脂環式炭化水素環又はシクロヘキセン

環などの不飽和脂環式炭化水素環であるリン含有化合物〔式 (I e) 又は (I I a) で表される化合物〕、(vi) 前記式 (I e) において、 Z^1 がシクロヘキサン環、 k が 2、一方の r が 1 であり、 A がメチレン基であるリン含有化合物〔式 (I f) で表される化合物〕及び

5 (vii) 前記式 (I I I) において、 Z^1 がアダマンタン環であるリン含有化合物〔式 (I I I a) で表される化合物〕で表されるリン含有化合物などが挙げられる。

(i) 式 (I a) で表されるリン含有化合物



10

(式中、 Z^2 、 Z^3 、 R 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 k 、 m 、 n 及び q は前記に同じ)

式 (I a) において、好ましい環 Z^2 及び Z^3 としては、ベンゼン環又はアダマンタン環である。好ましい基 R としては、水素原子、

15 ハロゲン原子、ヒドロキシル基、 C_{1-6} アルキル基又は C_{1-6} アルコキシ基 (特に、水素原子又は C_{1-4} アルキル基) などが挙げられる。好ましい基 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}^1-$ (R^1 は前記に同じ) である。また、 k は、通常、2 ~ 4、 n は 1 ~ 3 (特に 1) である。環 Z^2 及び Z^3 は、置換基 (例えば、前記基 R) を有していてもよい。

20

式 (I a) で表される化合物のうち、代表的な化合物としては、次のような化合物が例示できる。

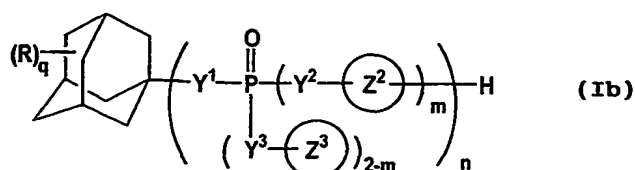
環 Z^2 及び Z^3 が置換基 (C_{1-4} アルキル基、ヒドロキシル基など) を有していてもよいベンゼン環、 R が C_{1-4} アルキル基、基 $Y^1 \sim Y^3$

25 が $-\text{O}-$ 、 k が 2 ~ 4、 n が 1、 q が 0 ~ 2 であるリン含有化合物

- [例えば、アダマンチルビス(ジフェニルホスフェート) [又はアダマ
 マンタナージイルービス(ジフェニルホスフェート)]、アダマンチ
 ルトリス(ジフェニルホスフェート)、アダマンチルテトラキス(ジフ
 エニルホスフェート)、ジメチルアダマンチルビス(ジフェニルホス
 5 フェート)、アダマンチルビス(ジクレジルホスフェート)、アダマン
 チルトリス(ジクレジルホスフェート)、アダマンチルテトラキス(ジ
 クレジルホスフェート)、ジメチルアダマンチルビス(ジクレジルホ
 スフェート)などのアダマンチルビス、トリス又はテトラキス(ジC
 6-10 アリールホスフェート)]
- 10 環 Z^2 及び Z^3 が置換基 (C_{1-4} アルキル基、ヒドロキシル基など)
 を有していてもよいベンゼン環、Rが C_{1-4} アルキル基、基 $Y^1 \sim Y^3$
 が $-NR^1-$ (R^1 は水素原子)、kが2~4、nが1、qが0~2
 であるリン含有化合物[アダマンチルビス(ジフェニルホスホルアミ
 ド [又はアダマンタナージイルービス(ジフェニルホスフィノイル
 15 アミノ)]、アダマンチルトリス(ジフェニルホスホルアミド)、アダ
 マンチルテトラキス(ジフェニルホスホルアミド)、ジメチルアダマ
 ンチルビス(ジフェニルホスホルアミド)、アダマンチルビス(ジク
 レジルホスホルアミド)、アダマンチルトリス(ジクレジルホスホル
 アミド)、アダマンチルテトラキス(ジクレジルホスホルアミド)、ジ
 20 メチルアダマンチルビス(ジクレジルホスホルアミド)などのアダマ
 ンチルビス、トリス又はテトラキス(ジC₆₋₁₀ アリールホスホルア
 ミド)]

特に好ましい化合物としては、アダマンチルビス(ジフェニルホ
 スフェート) 又はジメチルアダマンチルビス(ジフェニルホスフェ
 25 ート)、アダマンチルトリス(ジフェニルホスフェート) などが挙げ
 られる。

(ii) 下記式 (I b) で表される化合物



(式中、 Z^2 、 Z^3 、 R 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 m 、 n 及び q は前記に同じ)

式(Ib)において、好ましい環 Z^2 及び Z^3 としては、ベンゼン環又はアダマンタン環が挙げられる。好ましい基 R は、水素原子、
5 ハロゲン原子、ヒドロキシル基、 C_{1-6} アルキル基又は C_{1-6} アルコキシ基(特に、水素原子、ヒドロキシル基、 C_{1-4} アルキル基又は C_{1-4} アルコキシ基)であり、好ましい Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、 $-O-$ 又は $-NR^1-$ である。

式(Ib)で表される化合物のうち、代表的な化合物としては、
10 次のような化合物が例示できる。

環 Z^2 及び Z^3 が置換基(C_{1-4} アルキル基など)を有していてもよいベンゼン環又はアダマンタン環、 R が C_{1-4} アルキル基、基 $Y^1 \sim Y^3$ が $-O-$ 、 k 、 m 及び n が1、 q が0~3であるリン含有化合物[例えば、アダマンチルジフェニルホスフェート、(ジメチルアダマンチル)ジフェニルホスフェートなどのアダマンチルジ C_{6-10} アリールホスフェート、ビス(アダマンチル)フェニルホスフェート、ビス(ジメチルアダマンチル)フェニルホスフェートなどのビス(アダマンチル) C_{6-10} アリールホスフェート、トリス(アダマンチル)ホスフェート、トリス(ジメチルアダマンチル)ホスフェートなどの
15 トリアダマンチルホスフェート]などが挙げられる。

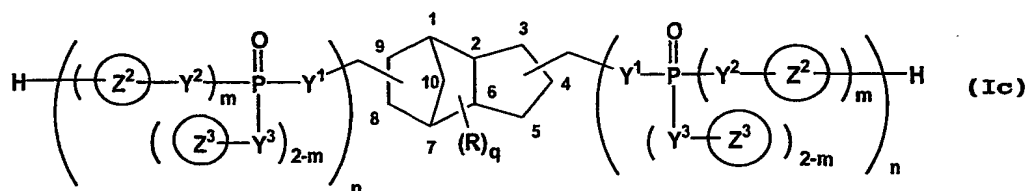
環 Z^2 及び Z^3 が置換基(C_{1-4} アルキル基など)を有していてもよいベンゼン環又はアダマンタン環、 R が C_{1-4} アルキル基、基 $Y^1 \sim Y^3$ が $-NR^1-$ (R^1 は水素原子)、 k 、 m 及び n が1、 q が0~2であるリン含有化合物[例えば、アダマンチルジフェニルホスフォルアミド、ジメチルアダマンチルジフェニルホスフォルアミドなどのアダマンチルジ C_{6-10} アリールホスフォルアミド、ビス(アダマ
25

ンチル)フェニルホスフォルアミド、ビス(ジメチルアダマンチル)フェニルホスフォルアミドなどのビス(アダマンチル)C₆₋₁₀アリールホスフォルアミド、トリスアダマンチルホスフォルアミド、トリス(ジメチルアダマンチル)ホスフォルアミドなど]などが挙げられる。

特に、アダマンチルジフェニルホスフェート、ジメチルアダマンチルジフェニルホスフェート、ビス(アダマンチル)フェニルホスフェートが好ましい。

なお、式(I b)の化合物は、前記式(I a)において、kが1である化合物に対応する。

(iii)式(I c)で表される化合物



(式中、Z²、Z³、R、Y¹、Y²、Y³、m、n及びqは前記に同じ)
式(I c)において、好ましい環Z²及びZ³はベンゼン環であり、好ましい基Rは、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、C₁₋₆アルキル基、C₁₋₆アルコキシ基である。また、好ましい基Y¹、Y²及びY³は、-O-である。

式(I c)で表される化合物のうち、代表的な化合物としては、例えば、環Z²及びZ³が置換基(例えば、C₁₋₄アルキル基、ヒドロキシル基)を有してもよいベンゼン環であり、基Y¹、Y²及びY³が-O-であるリン含有化合物[例えば、3,8-、3,9-、4,8-又は4,9-ビス[(ジフェニルホスホロキシ)メチル]トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、3,8-、3,9-、4,8-又は4,9-ビス[(ジキシリルホスホロキシ)メチル]トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、3,8-、3,9-、

4, 8-又は 4, 9-ビス[(ジトルイルホスホロキシ)メチル]トリシクロ
[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン、3, 8-、3, 9-、4, 8-又は 4, 9-ビス[(ジクレジル
ホスホロキシ)メチル]トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカンなどのビス
[(ジC₆₋₁₀ アリールホスホロキシ)メチル]トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]
5 デカン] など挙げられる。

好ましい化合物としては、3, 8-、3, 9-、4, 8-又は 4, 9-ビス[(ジフェ
ニルホスホロキシ)メチル]トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカンなど
などが挙げられる。

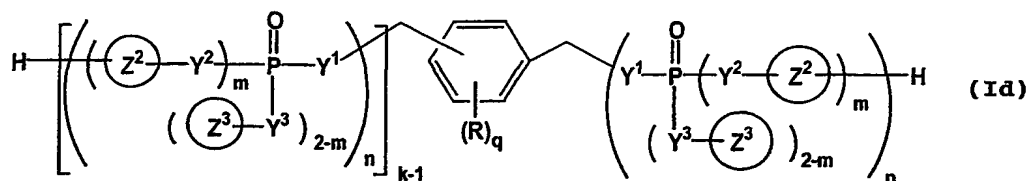
また、式 (I c) で表される化合物には、置換基の位置及び立体
10 配置が異なる異性体も含まれる。例えば、3, 8-、3, 9-、4, 8-又は 4, 9-
ビス[(ジフェニルホスホロキシ)メチル]トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デ
カンを例にとって説明すると、異性体には、(4R, 8S)-ビス(ジフェニ
ルホスホロキシメチル)-(1R, 2S, 6R, 7R)-トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デ
カン、(3R, 8R)-ビス(ジフェニルホスホロキシメチル)-
15 (1R, 2S, 6S, 7R)-トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン、(3S, 9R)-ビス(ジフ
ェニルホスホロキシメチル)-(1S, 2R, 6R, 7S)-トリシクロ
[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン、(3S, 9S)-ビス(ジフェニルホスホロキシメチ
ル)-(1S, 2R, 6R, 7S)-トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン、(3S, 9R)-ビス
(ジフェニルホスホロキシメチル)-(1R, 2R, 6R, 7S)-トリシクロ
20 [5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン、(4S, 8S)-ビス(ジフェニルホスホロキシメチ
ル)-(1S, 2S, 6S, 7R)-トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカンなどが含まれる。

本発明のリン含有化合物は、用途に応じて、単一化合物又は構造
異性体の混合物であってもよく、上述の立体異性体を含んでいても
よい。

25 式 (I c) で表される化合物のうち、好ましい化合物としては、
3, 8-、3, 9-、4, 8-又は 4, 9-ビス[(ジフェニルホスホロキシ)メチ
ル]トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカンなどが例示できる。ま
た、これらの化合物の立体異性体としては、(4R, 8S)-ビス(ジフェ
ニルホスホロキシメチル)-(1R, 2S, 6R, 7R)-トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]

デカンなどが例示できる。

(iv)式 (I d) で表される化合物



5 (式中、 Z^2 、 Z^3 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 k 、 m 、 n 及び q は前記に同じ)

式 (I d) において、好ましい環 Z^2 及び Z^3 は、ベンゼン環であり、好ましい基 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、 $-O-$ である。

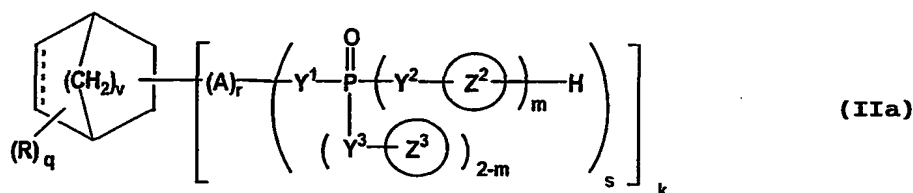
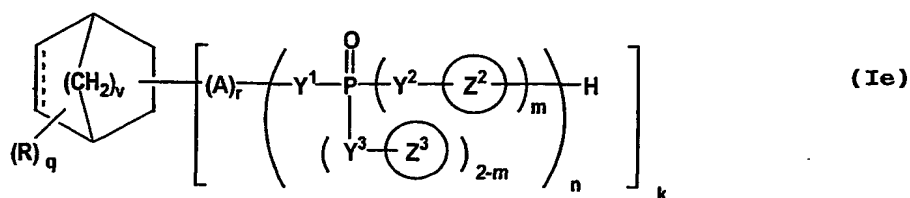
式 (I d) で表される化合物のうち、代表的な化合物としては、次のような化合物が挙げられる。

10 Z^2 及び Z^3 がフェニル基であり、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、 $-O-$ であり、 m が 1 であるリン含有化合物 [例えば、 $o-$ 、 $m-$ 又は $p-$ キシリレングリコールビス (ジフェニルホスフェート) などのキシリレングリコールビス (ジフェニルホスフェート) など]

環 Z^2 及び Z^3 が置換基 (C_{1-4} アルキル基) を有するベンゼン環
 15 であり、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、 $-O-$ であり、 m が 1 であるリン含有化合物 [例えば、 $o-$ 、 $m-$ 又は $p-$ キシリレングリコールビス (ジクレジルホスフェート) などのキシリレングリコールビス (ジクレジルホスフェート)、 $o-$ 、 $m-$ 又は $p-$ キシリレングリコールビス (2, 4-ジメチルフェニルホスフェート)、 $o-$ 、 $m-$ 又は $p-$
 20 キシリレングリコールビス (2, 6-ジメチルフェニルホスフェート)、 $o-$ 、 $m-$ 又は $p-$ キシリレングリコールビス (3, 5-ジメチルフェニルホスフェート) などのキシリレングリコールビス (ジメチルフェニルホスフェート) など]

特に、キシリレングリコールビス (ジフェニルホスフェート) が
 25 好ましい。

(v)式 (I e) 又は (I I a) で表される化合物



(式中、下記構造

は、単結合又は二重結合を示す。v は 0 ~ 2 の整数を示す。Z²、Z³、R、Y¹、Y²、Y³、m、n、k、q、r 及び s は前記に同じ)

- 5 式 (I e) 及び (II a) において、好ましい環 Z² 及び Z³ はベンゼン環であり、好ましい基 R は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、置換基を有していてもよい C₁₋₆ アルキル基、C₁₋₆ アルコキシ基である。また、好ましい基 Y¹、Y² 及び Y³ は、-O- である。

式 (I e) で表される化合物のうち、代表的な化合物としては、

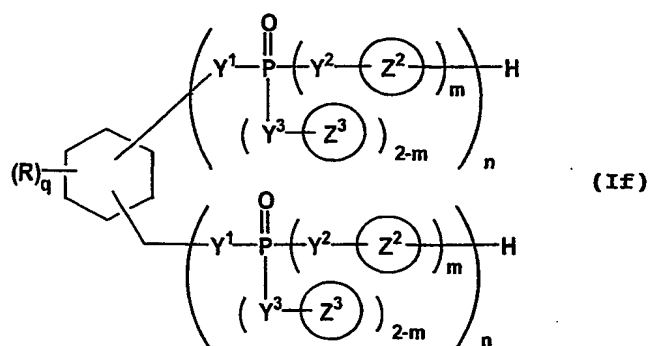
- 10 例えば、環 Z² 及び Z³ が置換基 (例えば、C₁₋₄ アルキル基、ヒドロキシル基) を有してもよいベンゼン環であり、Y¹、Y² 及び Y³ が -O- であるリン含有化合物 [例えば、2, 3-ビス (ジフェニルホスホロキシ) ノルボルナン、2, 3, 5, 6-テトラキス (ジフェニルホスホロキシ) ノルボルナンなどのビス、トリス又はテトラキス (ジフェニルホスホロキシ) ノルボルナン; 2, 5-ビス (ジフェニルホスホロキシメチル) ノルボルナン、2, 3, 5, 6-テトラキス (ジフェニルホスホロキシメチル) ノルボルナンなどのビス、トリス又はテトラキス (ジフェニルホスホロキシ C₁₋₄ アルキル) ノルボルナン; 1, 2-ビス (ジフェニルホスホロキシ) -4-ビニルシクロヘキサンなどのビス (ジフェニルホスホロキシ) C₂₋₄ アルケニルシクロヘキサン; 1-ジフェニルホスホロキシメチル - 3 - シクロヘキセンなどの (ジフェニルホスホロキシ
- 15
- 20

C₁₋₄ アルキル) シクロヘキセン; 3, 3-ジメチル-5-(ジフェニルホスホロキシメチル)シクロヘキシルホスフェートなどのモノ、ジ又はトリ C₁₋₄ アルキル(ジフェニルホスホロキシ C₁₋₄ アルキル)シクロヘキシルホスフェートなど]が挙げられる。

- 5 また、(I I a) で表される化合物のうち、代表的な化合物としては、例えば、環 Z² 及び Z³ が置換基(例えば、C₁₋₄ アルキル基、ヒドロキシル基)を有してもよいベンゼン環であり、Y¹、Y² 及び Y³ が -O- であり、k が 2 ~ 6 であり、少なくとも 1 つの s が 2 ~ 4 であり、係数 s に対応する A が C₁₋₄ アルキレン基であるリン含有化合物[例えば 1, 2-ビス(ジフェニルホスホロキシ)-4-[1', 2'-ビス(ジフェニルホスホロキシ)エチル]シクロヘキサンなどのビス(ジフェニルホスホロキシ)-[ビス(ジフェニルホスホロキシ) C₁₋₄ アルキル]シクロヘキサン]などが挙げられる。

- 15 好ましい化合物としては、2, 5-ビス(ジフェニルホスホロキシメチル)ノルボルナン、2, 3-ビス(ジフェニルホスホロキシ)ノルボルナン、1, 2-ビス(ジフェニルホスホロキシ)-4-ビニルシクロヘキサン、3, 3-ジメチル-5-(ジフェニルホスホロキシメチ)シクロヘキシルホスフェート、1, 2-ビス(ジフェニルホスホロキシ)-4-[1', 2'-ビス(ジフェニルホスホロキシ)エチル]シクロヘキサン、1-ジフェニルホスホロキシメチル-3-シクロヘキセンなどが挙げられる。

(vi) 式 (I f) で表される化合物



(式中、R、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Z^2 、 Z^3 、m、n 及び q は前記に同じ)

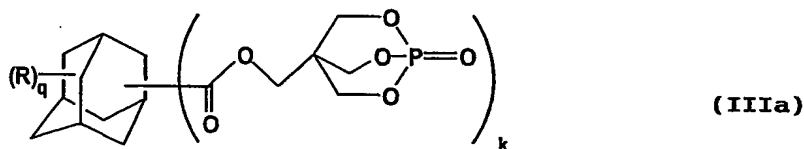
式 (I f) は、前記式 (I e) において、k が 2、一方の r が 1、v が 0 である場合のリン含有化合物に対応している。

- 式 (I f) において、好ましい環 Z^2 及び Z^3 はベンゼン環であり、
 5 好ましい基 R は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基である。また、好ましい基 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は—O—または—NR¹—である。

式 (I f) で表される化合物のうち、代表的な化合物としては、次のような化合物が例示できる。

- 10 環 Z^2 及び Z^3 が置換基 (例えば、 C_{1-4} アルキル基、ヒドロキシル基) を有してもよいベンゼン環であり、基 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 が—O—であるリン含有化合物 [例えば、1-ジフェニルホスホロキシ-3-ジフェニルホスホキシメチルシクロヘキサン、3, 3-ジメチル-5-(ジフェニルホスホキシメチル)シクロヘキシルホスフェートなど]
- 15 環 Z^2 及び Z^3 が置換基 (例えば、 C_{1-4} アルキル基、ヒドロキシル基) を有してもよいベンゼン環であり、基 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 が—NR¹—であるリン含有化合物 [例えば、1-ジフェニルホスホリルアミノ-3-ジフェニルホスホリルアミノメチルシクロヘキサン、3, 3-ジメチル-5-(ジフェニルホスホリルアミノメチル)シクロヘキシルホスホ
 20 ルアミドなど]

(vii) 式 (III a) で表される化合物



(式中、R、q 及び k は前記に同じ)

- 式 (III a) において、好ましい基 R は、水素原子、カルボキ
 25 シル基、ハロカルボキシル基又は C_{1-4} アルキル基である。

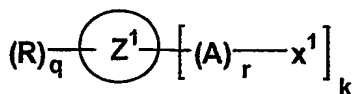
式 (III a) で表される化合物のうち、代表的な化合物として

- は、例えば、RがC₁₋₄アルキル基であり、kが1～4であるリン含有化合物〔例えば、(1-オキソ-2, 6, 7-トリオキサ-1-ホスファビシクロ [2. 2. 2]-オクト-4-イル)メチル アダマンタンカルボネート、ビス (1-オキソ-2, 6, 7-トリオキサ-1-ホスファビシクロ [2. 2. 2]-オクト-4-イル)メチル アダマンタンジカルボネート、(1-オキソ-2, 6, 7-トリオキサ-1-ホスファビシクロ [2. 2. 2]-オクト-4-イル)メチル ジメチルアダマンタンカルボネート、ビス (1-オキソ-2, 6, 7-トリオキサ-1-ホスファビシクロ [2. 2. 2]-オクト-4-イル)メチル ジメチルアダマンタンジカルボネート、トリス (1-オキソ-2, 6, 7-トリオキサ-1-ホスファビシクロ [2. 2. 2]-オクト-4-イル)メチル アダマンタントリカルボネート、テトラキス (1-オキソ-2, 6, 7-トリオキサ-1-ホスファビシクロ [2. 2. 2]-オクト-4-イル)メチル アダマンタンテトラカルボネートなど〕などが挙げられる。

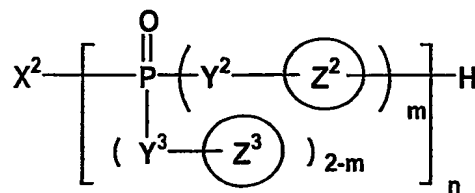
〔製造方法〕

- 15 本発明のリン含有化合物 (I)、(II) 又は (III) は、下記式 (I-1)、(II-1) 又は (III-1) で表される化合物と、下記式 (I-2)、(II-2) 又は (III-3) で表されるリン化合物とを反応させることによって調製できる。

- 20 このような方法により、高純度のリン含有化合物を簡便かつ高収率で得ることができる。

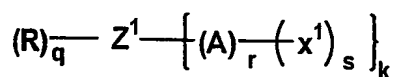


(I-1)

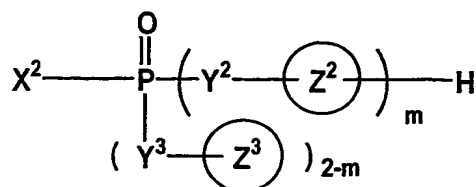


(I-2)

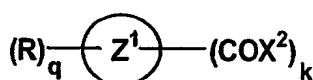
26



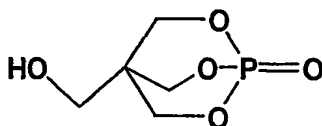
(II-1)



(II-2)



(III-1)



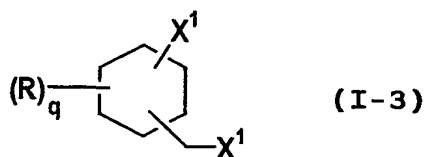
(III-2)

(式中、 X^1 は、ヒドロキシル基、チオール基、アミノ基又は置換
 5 アミノ基を示し、 X^2 は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基又はアル
 コキシ基を示す。 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 R 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 k 、 m 、 q 、
 r 及び s は前記に同じ)

X^1 で表される置換アミノ基としては、アルキル置換アミノ基 [例
 えば、メチルアミノ、エチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルア
 10 ミノ、メチルエチルアミノ基などのモノ又はジ C_{1-4} アルキルアミノ
 基] などが挙げられる。

X^2 で表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨ
 ウ素原子 (特に塩素原子) が挙げられる。アルコキシ基としては、
 前記例示の C_{1-8} アルコキシ基 (特に、メトキシ、エトキシ基などの
 15 C_{1-4} アルコキシ基)、フェニルオキシ基などの C_{6-10} アリールオキ
 シ基などが例示できる。

また、前記式 (I-1) で表される化合物には、下記式 (I-3) で表され
 る化合物も含まれる。



(式中、R、 X^1 及び q は前記に同じ)

より具体的には、式 (I-1) で表される化合物としては、例えば、次のような化合物が挙げられる。

5 (1) X^1 がヒドロキシル基である化合物、例えば、

環 Z^1 が置換基（アルキル基、アルコキシ基など）を有していてもよいアダマンタン環である化合物 [アダマンタノール、ジメチルアダマンタノール、ジエチルアダマンタノール、ジメトキシアダマンタノールなどの置換基を有していてもよいアダマンタンモノオール、アダマンタンジオール、ジメチルアダマンタンジオール、ジエチルアダマンタンジオールなどの置換基を有していてもよいアダマンタンジオール、アダマンタントリオール、アダマンタンテトラオール]；

環 Z^1 がトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン環である化合物
 15 [1(R), 2(S), 6(S), 7(R)-[5.2.1.0^{2,6}] トリシクロデカン-3(R), 8(R)-ジメタノール、1(S), 2(R), 6(R), 7(S)-[5.2.1.0^{2,6}] トリシクロデカン-3(S), 9(R)-ジメタノール、1(S), 2(R), 6(R), 7(S)-[5.2.1.0^{2,6}] トリシクロデカン-3(S), 9(S)-ジメタノール、1(R), 2(R), 6(R), 7(S)-[5.2.1.0^{2,6}] トリシクロデカン-3(S), 9(R)-
 20 ジメタノール、1(S), 2(S), 6(S), 7(R)-[5.2.1.0^{2,6}] トリシクロデカン-4(S), 8(S)-ジメタノール]；

環 Z^1 がベンゼン環である化合物 [o-キシリレングリコール、m-キシリレングリコール、p-キシリレングリコールなど]

環 Z^1 が置換基を有する置換基を有するシクロヘキサン環又はノ
 25 ルボルナン環である化合物 [4-ビニルシクロヘキサン-1, 2-ジオール、4-(1, 2'-ジヒドロキシエチル)シクロヘキサン-

1, 2-ジオール、ノルボルナンジメタノール、ノルボルナン-2, 5-ジオール、3-シクロヘキセンメタノール、3-ヒドロキシメチル-5, 5-ジメチルシクロヘキサノールなど]

(2) X^1 がチオール基である化合物、例えば、環 Z^1 が置換基を有していてもよいアダマンタン環である化合物 [アダマンタンチオールなど]

(3) X^1 がアミノ基又はN-置換アミノ基である化合物、例えば、環 Z^1 が置換基を有していてもよいアダマンタン環である化合物 [アミノアダマンタン、N- C_{1-4} アルキルアミノアダマンタン (N-メチルアミノアダマンタン、ジメチルアダマンタンアミン、ジアミノアダマンタン、ジメチルアダマンタンジアミン、トリアミノアダマンタン、テトラアミノアダマンタンなど]

前記式 (I-1) で表される化合物のうち、(i) 前記式 (I a) の化合物を調製するのに有用な化合物としては、例えば、アダマンタンジオール、ジメチルアダマンタンジオール、アダマンタントリオールなどが挙げられる。

(ii) 前記式 (I b) を調製するのに有用な化合物としては、例えば、アダマンタノール、ジメチルアダマンタノール、アダマンタンジオール、ジメチルアダマンタンジオール、アダマンタントリオール、アダマンタンアミンなどが挙げられる。

(iii) 前記式 (I c) を調製するのに有用な化合物としては、例えば、1(R), 2(S), 6(S), 7(R)-[5. 2. 1. 0^{2, 6}] トリシクロデカン-3(R), 8(R)-ジメタノール、1(S), 2(R), 6(R), 7(S)-[5. 2. 1. 0^{2, 6}] トリシクロデカン-3(S), 9(R)-ジメタノール、1(S), 2(R), 6(R), 7(S)-[5. 2. 1. 0^{2, 6}] トリシクロデカン-3(S), 9(S)-ジメタノール、1(R), 2(R), 6(R), 7(S)-[5. 2. 1. 0^{2, 6}] トリシクロデカン-3(S), 9(R)-ジメタノール、1(S), 2(S), 6(S), 7(R)-[5. 2. 1. 0^{2, 6}] トリシクロデカン-4(S), 8(S)-ジメタノールなどが挙げられる。これらの化合物を原料として用いる場合、構造異性体の混合物であってもよく、単一化

合物であってもよい。また、前記化合物の立体異性体を含んでもよい。

(iv)前記式 (I d) を調製するのに有用な化合物としては、例えば、キシリレングリコール (o-、m-又はp-キシリレングリコール) などが挙げられる。

(v)前記式 (I e) を調製するのに有用な化合物としては、例えば、ノルボルナンジメタノール、2,3-ジヒドロキシノルボルナン、1,2-ジヒドロキシ-4-ビニルシクロヘキサン、1,2-ジヒドロキシ-4-(1',2'-ジヒドロキシエチル)シクロヘキサン、3-シクロヘキセン-1-メタノール、3-ヒドロキシメチル-5,5-ジメチルシクロヘキサノールなどが挙げられる。

(vi)前記式 (I f) の化合物を調製するのに有用な化合物としては、例えば、前記式 (I-3) で示される化合物 [例えば、3-ヒドロキシメチルシクロヘキサノール、3-ヒドロキシメチル-5,5-ジメチルシクロヘキサノール、3-アミノメチルシクロヘキサンアミン、3-アミノメチル-5,5-ジメチルシクロヘキサンアミンなど] などが挙げられる。

式 (I-2) で表される化合物としては、次のような化合物が挙げられる。

X^2 がハロゲン原子である化合物 [例えば、ジフェニルリン酸クロライド、ジトルイルリン酸クロライド、ジキシリルリン酸クロライド、ジクレジルリン酸クロライドなどのジC₆₋₁₀ アリールリン酸ハライド、ビス(アダマンチルオキシ)リン酸クロライドなどのビス(トリシクロC₈₋₁₂ アルキルオキシ)リン酸ハライド、アダマンチルオキシフェニルリン酸クロライドなどのトリシクロC₈₋₁₂ アルキルオキシC₆₋₁₀ アリールリン酸ハライドなど]

X^2 がヒドロキシル基である化合物 [例えば、ジフェニルリン酸エステル(ジフェニルホスフェート)、ジトルイルリン酸エステル(ジトルイルホスフェート)、ジキシリルリン酸エステル(ジキシリルホ

スフェート)、ジクレジルリン酸エステル(ジクレジルホスフェート)などのジC₆₋₁₀ アリールホスフェート、アダマンチルフェニルリン酸エステルなどのトリシクロC₈₋₁₂アルキル-C₆₋₁₀アリールホスフェート、ビスアダマンチルリン酸エステルなどのビス(トリシクロC₈₋₁₂アルキル)ホスフェートなど]

X² がアルコキシ基である化合物 [例えば、トリフェニルホスフェート(TPP)、トリクレジルホスフェートなどのトリC₆₋₁₀アリールホスフェート、メチルジフェニルホスフェート、エチルジフェニルホスフェートなどのモノC₁₋₄アルキル-ジC₆₋₁₀アリールホスフェート、ジフェニルアダマンチルホスフェートなどのトリシクロC₈₋₁₂アルキル-ジC₆₋₁₀アリールホスフェート]

なお、式(I-2)化合物は、市販品を使用してもよいが、基X²を1〜3つ有するリン化合物(例えば、オキシ塩化リン、フェニルリン酸ジクロライド、フェニルリン酸など)と、環Z²及び/又はZ³を有するアルコール類(アダマンタノールなど)、チオール類(アダマンタンチオール)又はアミン類(アミノアダマンタン)とを反応させて調製してもよい。

前記式(I-2)化合物のうち、(i)式(Ia)化合物、(ii)式(Ib)化合物、(iii)式(Ic)化合物、(vi)式(Id)又は(v)式(Ie)化合物を調製するのに有用な化合物としては、例えば、ジフェニルリン酸クロライドなどのジC₆₋₁₂アリールリン酸クロライド、ジフェニルリン酸などのジC₆₋₁₂アリールホスフェート、TPPなどが挙げられる。また、オキシ塩化リン、フェニルリン酸ジクロライド、フェニルリン酸などを使用してもよい。

式(II-1)で表される化合物としては、X¹がヒドロキシル基である化合物[例えば、(1,2-ジヒドロキシエチル)シクロヘキサン、1,2-ジヒドロキシー4-(1,2-ジヒドロキシエチル)シクロヘキサンなどの(モノ又はジヒドロキシC₁₋₄アルキル)C₄₋₁₀シクロアルカンなど]が挙げられる。

式(II-2)で表される化合物は、前記式(I-2)において、 n が1である化合物に対応する。

式(III-1)で表される化合物としては、次のような化合物が例示できる。

- 5 X^2 がハロゲン原子であり、環 Z^1 がアダマンタン環である化合物、例えば、 k が1である化合物[アダマンタンカルボン酸クロライド、ジメチルアダマンタンカルボン酸クロライド、ジエチルアダマンタンカルボン酸クロライド、アダマンタンカルボン酸ブロマイド、ジメチルアダマンタンカルボン酸ブロマイド、ジエチルアダマンタンカルボン酸ブロマイドなど]; k が2である化合物[アダマンタンジカルボン酸ジクロライド、ジメチルアダマンタンジカルボン酸ジクロライド、ジエチルアダマンタンジカルボン酸ジクロライド、アダマンタンジカルボン酸ジブロマイド、ジメチルアダマンタンジカルボン酸ジブロマイド、ジエチルアダマンタンジカルボン酸ジブロマイドなど]; k が3である化合物[アダマンタントリカルボン酸トリクロライド、アダマンタントリカルボン酸トリブロマイドなど]; k が4である化合物[アダマンタンテトラカルボン酸テトラクロライド、アダマンタンテトラカルボン酸テトラブロマイドなど]

- 20 X^2 がヒドロキシル基であり、環 Z^1 がアダマンタン環である化合物、例えば、 k が1である化合物[アダマンタンカルボン酸、ジメチルアダマンタンカルボン酸、ジエチルアダマンタンカルボン酸など]; k が2である化合物[アダマンタンジカルボン酸、ジメチルアダマンタンジカルボン酸、ジエチルアダマンタンジカルボン酸など]; k が3である化合物[アダマンタントリカルボン酸など]; k が4である化合物[アダマンタンテトラカルボン酸など]

式(III-1)で表される化合物のうち、(vii)前記式(III a)化合物を調製するのに有用な化合物としては、例えば、アダマンタンカルボン酸クロライド、アダマンタンカルボン酸、アダマンタンジカルボン酸クロライド、アダマンタンジカルボン酸ジクロライドな

どが挙げられる。

式(I-1) (又は式(I-3)) あるいは(II-2)の化合物の X^1 基1モル
に対して、式(I-2)又は(II-2)のリン化合物の使用量は、目的化合物
に応じて広い範囲から選択でき、例えば、0.1～50モル、好ま
5 しくは0.3～30モル、さらに好ましくは0.5～10モル程度
の範囲から選択できる。

より具体的には、(i)前記式(I a)のリン含有化合物を調製する
場合、例えば、 X^1 基を1つ有する化合物(I-1)1モルに対してリン
化合物(I-2)の使用量は、0.1～50モル程度であり、 X^1 基を2
10 つ有する化合物(I-1)1モルに対しては、0.5～100モル程度で
ある。さらに、 X^1 基を3つ有する化合物(I-1)1モルに対しては、
0.5～150モル程度、 X^1 基を4つ有する化合物(I-1)1モルに
対しては、0.5～200モル程度使用するのが好ましい。

(ii)前記式(I b)のリン含有化合物を調製する場合、例えば、
15 X^1 基を1つ有する化合物(I-1)1モルに対してリン化合物(I-2)の
使用量は、0.1～20モル、好ましくは0.2～10モル程度で
あり、さらに好ましくは1.0～5.0モル、特に1.5～2.5
モル程度である。

(iii)前記式(I c)のリン含有化合物を調製する場合、例えば、
20 X^1 基を2つ有する化合物(I-1)1モルに対してリン化合物(I-2)の
使用量は、0.1～20モル、好ましくは0.2～10モル、1.
0～10モル、特に1.5～5.0モル程度である。

(iv)前記式(I d)のリン含有化合物を調製する場合、例えば、
 X^1 基を2つ有する化合物(I-1)1モルに対してリン化合物(I-2)の
25 使用量は、0.1～5モル、好ましくは0.2～3モル、さらに好
ましくは0.5～2モル、特に1～2モル程度である。

(v)前記式(I e)又は(II a)のリン含有化合物を調製する場
合、例えば、 X^1 基を1つ有する化合物(I-1)1モルに対してリン化
合物(I-2)の使用量は、0.1～50モル程度であり、 X^1 基を2つ

有する化合物(I-1)に対しては0.5～150モル当量、さらにX¹基を4つ有する化合物(I-1)に対しては0.5～200モル当量程度使用するのが好ましい。

(vi)前記式(I f)のリン含有化合物を調製する場合、例えば化合物(I-3)1モルに対してリン化合物(I-2)の使用量は、0.5～100モル程度である。

式(III-2)の化合物の1モルに対して、式(III-1)の化合物の使用量は、目的化合物に応じて広い範囲で選択でき、例えば、例えば、0.1～50モル、好ましくは0.3～30モル、さらに好ましくは0.5～10モル程度の範囲から選択できる。

より具体的には、(vii)前記式(III a)のリン含有化合物を調製する場合、式(III-2)のリン化合物1モルに対して、X²基を1つ有する式(III-1)化合物の使用量は、1.0～5.0モル、好ましくは1.0～2.5モル程度である。また、X²基を2つ有する式(II-1)化合物の使用量は、0.1～10モル、好ましくは0.1～5.0モル程度である。

なお、多価リン化合物(例えば、フェニルリン酸ジクロライドなど)を(I-2)又は(I-3)化合物の出発物質として用いる場合、前記多価リン化合物の使用量は、式(I-1)化合物1モルに対して、0.2～10モル(例えば、0.2～0.5モル)、好ましくは0.25～5モル(例えば、0.25～0.45)、さらに好ましくは0.3～1モル程度である。

前記反応は、溶媒の非存在下で行ってもよいが、通常、溶媒の存在下で行われる。溶媒としては、反応を阻害しない溶媒であれば特に制限されず、例えば、塩基性を示してもよい窒素含有炭化水素(例えば、ピリジン、ピコリンなどの複素環化合物；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒など)；脂肪族炭化水素(ヘキサン、ヘプタン、オクタンなど)；芳香族炭化水素(ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなど)；酸素含有炭化水素(アセト

ン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチルなどのエステル類など); ハロゲン化炭化水素 (例えば、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、ジクロロベンゼン) などが挙げられる。これらの溶媒は、単独で又は混合溶媒として使用してもよい。

好ましい溶媒としては、ピリジン、アセトニトリルなどのニトリル類; ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタンなどのC₆₋₈脂肪族炭化水素; トルエン、キシレンなどのC₆₋₁₂芳香族炭化水素; ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンなどのエーテル類; クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。さらに好ましくは、ピリジン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、1, 2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルムなどが使用される。

溶媒の使用量は、反応を損なわない限り特に制限されず、例えば、前記式(I-1)、(II-1)又は(III-1)で表される化合物1モルに対して、0.1~500モル、好ましくは1~100モル、さらに好ましくは1~50モル程度である。

反応は、X²がハロゲン原子である化合物(I-2)又は(II-1)を用いる場合、脱ハロゲン化反応、X²がヒドロキシル基である化合物(I-2)又は(II-1)を用いる場合は脱水反応、X²がアルコキシ基である化合物(I-2)又は(II-1)を用いる場合はエステル交換反応により進行させ、目的化合物である式(I)又は(II)で表されるリン含有化合物を得ることができる。前記反応は、触媒の存在下又は非存在下で行ってもよい。

特に、前記式(I-2)、(II-2)又は(III-1)の化合物において、X²がハロゲン原子である場合、反応は、脱ハロゲン化水素剤の存在下で行ってもよい。脱ハロゲン化水素剤としては、種々の例えば;

(i)アミン類

例えば、第一級アミン [*t*-ブチルアミン、*t*-ペンチルアミン、*t*-ヘキシルアミン、*t*-オクチルアミンなどの C_{1-8} アルキルアミン (脂肪族第一級アミン)、シクロヘキシルアミンなどの C_{3-8} シクロヘキシルアミン (脂環族第一級アミン)、アニリンなどの C_{6-10} アリールアミン (芳香族第一級アミン)]、第二級アミン [ジ-*t*-ブチルアミン、ジ-*t*-ペンチルアミン、ジ-*t*-ヘキシルアミン、ジ-*t*-オクチルアミンなどのジ C_{1-8} アルキルアミン (脂肪族第二級アミン)、ジシクロヘキシルアミンなどのジ C_{3-8} シクロヘキシルアミン (脂環族第二級アミン)、*N*-メチルアニリンなどの C_{1-4} アルキルアニリン (芳香族第二級アミン)]、第三級アミン [トリメチルアミン、トリエチルアミンなどのトリ C_{1-8} アルキルアミン (脂肪族第三級アミン)、トリシクロヘキシルアミンなどのトリ C_{3-8} シクロヘキシルアミン (脂環族第三級アミン)、*N,N*-ジエチルアニリンなどの *N,N*-ジ C_{1-4} アルキルアニリン (芳香族第三級アミン)] ;

(ii) 芳香族環状塩基

例えば、5員環化合物 (ピロール、3-ピロリン、ピラゾール、2-ピラゾリン、イミダゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾールなどの窒素原子を1~3個有する複素環化合物)、6員環化合物 (ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ピペリジノピリジン、3-ピペリジノピリジン、4-ピペリジノピリジン、2-ピリリジノピリジン、3-ピリリジノピリジン、4-ピリリジノピリジンなどの*N*-置換ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、2-メチルピラジンなどの*N*-置換ピラジン、*s*-トリアジン、ピコリンなどの窒素原子を1~3個有する複素環化合物)、多環式複素環化合物 (インドール、キノリン、イソキノリン、シンノリン、キノキサリン、キナゾリン、フタラジン、1, 10-フェナントロリンなどの芳香族炭化水素環と複素環との縮合複素環化合物、2, 2-ビピリジル環集合複素環化合物) ;

(iii) 脂肪族環状塩基

例えば、5員環化合物（ピロリジン、N-メチルピロリジン、2-メチルピロリジン、3-メチルピロリジン、2-アミノピロリジン、3-アミノピロリジンなどのN-置換ピロリジン、ピラゾリジンなど）、6員環化合物（ピペリジン、N-メチルピペリジン、o-アミノピペリジン、m-アミノピペリジン、p-アミノピペリジンなどのN-置換ピペリジン、ピペリルヒドラジン、モルホリン、ピペラジン、N-メチルピペラジン、2-メチルピペラジン、N, N-ジメチルピペラジンなどのN-置換ピペラジン）、多環式複素環化合物（キヌクリジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、1, 5-ジアザビシクロ[3. 2. 1]オクタン、1, 5-ジアザビシクロ[3. 3. 0]オクタン、1, 4-ジアザビシクロ[4. 2. 0]オクタン、1, 5-ジアザビシクロ[3. 3. 1]ノナン、1, 5-ジアザビシクロ[5. 3. 0]デカン、1, 5-ジアザビシクロ[3. 3. 0^{2, 6}]オクタン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノン-5-エン、ヘキサメチレンテトラミンなどの架橋環式化合物）；

(iv) アミド類（例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのN, N-ジC₁₋₄アルキル置換アミド）；

(v) アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物

〔例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなど〕などが挙げられる。

好ましい触媒は、第三級アミン（トリエチルアミンなどのトリC₁₋₄アルキルアミン）、芳香族環状塩基（好ましくはピリジン、ピコリンなどの6員の複素環化合物）、脂肪族環状塩基（ピペラジン、N-メチルピペラジンなどの6員の複素環化合物、キナクリジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、ヘキサメチレンテトラミンなど）、アミド類（N, N-ジメチルホルムアミドなど）、金属

水酸化物（水酸化ナトリウムなど）が含まれる。特に好ましい触媒は、ピリジンなどである。

脱ハロゲン化水素剤の使用量は、式(I-2)、(II-2)又は(III-1)の化合物1モルに対して、0.5～50モル、好ましくは1～30モル程度
5 程度の範囲から選択できる。

より具体的には、(i)前記式(I a)のリン含有化合物の調製する場合、脱ハロゲン化水素剤の使用量は、式(I-2)又は(II-2)の化合物1モルに対して、0.5～30モル、好ましくは1.0～15モル程度である。

10 (ii)前記式(I b)のリン含有化合物の調製する場合、脱ハロゲン化水素剤の使用量は、式(I-2)の化合物1モルに対して、0.5～30モル、好ましくは1.0～15モル程度である。

(iii)前記式(I c)のリン含有化合物の調製する場合、脱ハロゲン化水素剤の使用量は、式(I-2)の化合物1モルに対して、0.5～
15 30モル、好ましくは1.0～15モル程度である。

(iv)前記式(I d)のリン含有化合物を調製する場合、脱ハロゲン化水素剤の使用量は、式(I-2)の化合物1モルに対して0.5～30モル、好ましくは1.0～15モル程度である。

(v)前記式(I e)又は(II a)のリン含有化合物を調製する場合、
20 脱ハロゲン化水素剤の使用量は、式(I-2)又は(II-2)の化合物1モルに対して、0.5～5.0モル、好ましくは0.7～2.5モル程度である。

(vi)前記式(I f)のリン含有化合物を調製する場合、脱ハロゲン化水素剤の使用量は、式(I-2)の化合物1モルに対して0.5～3
25 0モル、好ましくは1.0～15モル程度である。

(vii)前記式(II a)のリン含有化合物を調製する場合、脱ハロゲン化水素剤の使用量は、式(II-1)の化合物1モルに対して、2～10モル、好ましくは2.5～7モル程度である。

なお、脱ハロゲン化水素剤（ピリジンなど）を溶媒として使用し

てもよい。

また、式(I-2)、(II-2)又は(III-1)の化合物において、 X^2 がヒドロキシ基及び／又はアルコキシ基である場合、反応（脱水反応及び／又はエステル交換反応）は、慣用の触媒（酸触媒、塩基触媒）などを使用してもよい。酸触媒としては、塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、四塩化チタン、五塩化アンチモン、塩化亜鉛、塩化スズなどのルイス酸、硫酸、塩酸などの鉱酸などが挙げられる。また、塩基触媒としては、例えば、アミン類（*t*-ブチルアミン、*t*-ペンチルアミン、*t*-ヘキシルアミン、*t*-オクチルアミンなどのC₁₋₈アルキルアミン、ジ-*t*-ブチルアミン、ジ-*t*-ペンチルアミン、ジ-*t*-ヘキシルアミン、ジ-*t*-オクチルアミンなどのジC₁₋₈アルキルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのトリC₁₋₈アルキルアミン）、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物（水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなど）などが挙げられる。

なお、各成分の添加順序は特に制限されず、例えば、脱ハロゲン化水素反応を行う場合（ X^2 がハロゲン原子の場合）、まず式(I-1)（式(I-3)を含む）、(II-1)又は(II-2)の化合物を、前記例示の溶媒中に溶解させ、この反応系に式(I-2)、(II-2)又は(III-1)の化合物を添加して反応させてもよい。また、脱ハロゲン化水素剤を使用する場合、脱ハロゲン化水素剤は、式(I-1)、(II-1)又は(III-2)の化合物とともに、溶媒に溶解させてもよく、式(I-2)、(II-2)又は(III-1)の化合物の添加とともに、または添加後に、滴下などにより添加してもよい。

また、脱水反応又はエステル交換反応を行う場合、例えば、式(I-1)、(II-1)又は(III-2)の化合物と、式(I-2)、(II-2)又は(II-1)の化合物とを前記例示の溶媒中で反応させてもよい。

反応温度は、-80℃～250℃（例えば、-10℃～250℃）程度の範囲から選択でき、例えば、-80℃～200℃、好ましく

は -50°C ～ 180°C 、さらに好ましくは -20°C ～ 150°C 、特に $0\sim150^{\circ}\text{C}$ （例えば、 $10\sim120^{\circ}\text{C}$ ）程度である。なお、前記式（I e）で表される化合物を調製する場合、反応温度が高すぎると、目的化合物が分解し易いため好ましくない。そのため、反応温度は、 -80°C ～ 100°C 程度の範囲から選択でき、例えば、 -50°C ～ 50°C 、好ましくは -20°C ～ 30°C 程度であるのが好ましい。

反応は常圧、減圧又は加圧下で行なうことができる。反応は、不活性ガス（例えば、窒素、アルゴン、ヘリウムなど）の雰囲気下で行ってもよい。

上記反応により生成したリン含有化合物（I）、（I I）及び（I I I）は、反応終了後、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組合せた分離手段により、容易に分離精製できる。

本発明のリン含有化合物は、耐熱性及び安定性に優れるため、種々の材料〔例えば、ホットメルト接着剤、感熱性粘着剤、ディレードタック粘着剤などの接着剤、熱転写受像材料、カラー写真感光剤、溶融型インクジェット用インクなどの写真・印刷材料、振動吸収材料、鉛筆芯など耐熱性や安定性の要求される材料〕や有機化合物又はその混合物〔潤滑油、熱媒などの有機高分子化合物など〕の特性を改善するための添加剤（難燃剤、抗酸化剤などの安定剤）として有用である。さらに、樹脂の可塑剤などとしても有用である。また、本発明のリン含有化合物は、高い難燃性を付与できるだけでなく、揮発性も低いので取り扱い性に優れており、難燃剤などの耐熱安定剤としても有用である。

本発明のリン含有化合物は、種々の樹脂、例えば、熱可塑性樹脂〔例えば、オレフィン系樹脂（ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂など）、ハロゲン含有ビニル樹脂（塩化ビニル樹脂など）、アクリル系樹脂（ポリメタクリル酸メチルなどのポリ（メタ）アク

リル酸エステルなど)、スチレン系樹脂[ポリスチレン、ゴムグラフトスチレン系樹脂又はゴム強化スチレン系樹脂(HIPS、アクリロニトリル-ゴム成分(ブタジエンなど)-スチレン共重合体(ABS樹脂など)、アクリロニトリル-スチレン共重合体(SAN樹脂)など)]、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル樹脂(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリアルキレンアリレート系樹脂など)、ポリエチレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリアミド樹脂(ナイロン6、ナイロン12などの脂肪族ポリアミド、芳香族ナイロンなど)、ポリウレタン樹脂、ポリエーテル系樹脂(ポリアセタール樹脂、ポリアリレート樹脂、変性ポリフェニレン樹脂(PPGなど)など)など]、熱硬化性樹脂[例えば、アルキド樹脂、アリル樹脂、エポキシ樹脂、硬質ウレタン樹脂、軟質ウレタン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、キシレン樹脂、アクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、尿素樹脂、ブタジエン系樹脂、ポリイミド樹脂]、特に成形用樹脂に添加して、樹脂の特性及び難燃化効果を高めることができる。

また、樹脂は、共重合樹脂(例えば、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体(MBS樹脂)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体樹脂など)、アロイ(例えば、ABS樹脂又はHIPS樹脂とポリカーボネート樹脂とのアロイ、ABS樹脂とポリエステル系樹脂とのアロイ、ABS樹脂とポリアミド系樹脂とのアロイ)などであってもよい。

前記熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂のうち、スチレン系樹脂は、スチレン及び α -置換又は核(芳香環)置換スチレンなどのスチレン誘導体の単独又は共重合体である。また、スチレン系樹脂には、前記単量体を主成分とし、他の成分として、アクリロニトリル、アクリル酸及びメタクリル酸などのビニル化合物及び/又はブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン化合物で構成された共重合体も含

まれる。このようなスチレン系樹脂としては、例えば、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、アクリロニトリルスチレン共重合体（AS樹脂）、スチレンーメタクリレート共重合体（MS樹脂）、スチレンーブタジエン共重合体（SBS樹脂）などが挙げられる。

また、前記スチレン系樹脂と他の樹脂（特にポリカーボネート系樹脂）とを組み合わせ使用してもよい。スチレン系樹脂と他の樹脂との割合は、前者／後者（重量比）＝50／50～15／85、
10 好ましくは40／60～20／80程度である。

リン含有化合物を前記樹脂の添加剤として使用する場合、リン含有化合物の使用量は、樹脂の特性を損なわない限り特に制限されず、樹脂100重量部に対して、1～40重量部、好ましくは3～25重量部程度である。

15 なお、前記樹脂には、本発明のリン含有化合物以外に、樹脂の特性を損なわない範囲で他の添加剤〔例えば、ステアリン酸、エチレンビスステアリルアミドなどの滑剤、難燃剤（赤リンなどの無機リン系難燃剤、メラミンシアヌレート、メラミン、シアヌール酸などのトリアジン系難燃剤、金属水和物、ホウ酸塩類、金属酸化物など）、
20 難燃助剤（フッ素樹脂、シリコーンなど）、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤など）、染料、顔料、充填材（ガラス繊維、炭素繊維、ウォラストナイト、炭酸カルシウム、タルク、雲母、木粉、スレート粉、繊維質アスベストなど）など〕を添加してもよい。

前記樹脂と種々の添加剤（リン含有化合物など）で構成された樹脂組成物は、慣用の方法（例えば、押出機、加熱ロール、ニーダー、
25 バンバリーミキサーなどの混練機により）、混練製造できる。

このような樹脂組成物は、難燃性、耐熱性に優れ、広範囲の用途〔例えば、種々の分野（OA機器分野、家電機器分野、電気・電子分野、通信機器分野、サニタリー分野、自動車分野、家具、建材な

どの住宅関連分野、雑貨分野)の部品、ハウジング、シャーシなど]に使用できる。

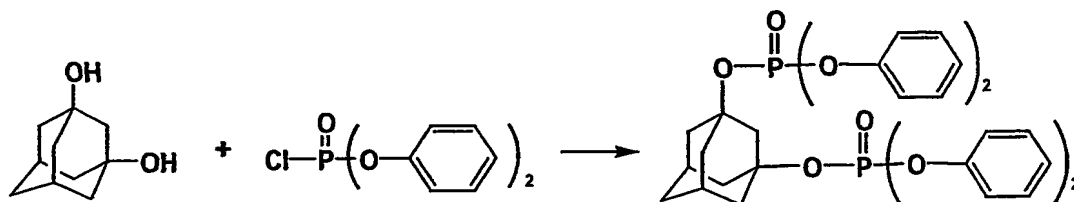
産業上の利用可能性

- 5 本発明のリン含有化合物は、特定の環構造を有するので、耐熱性に優れ、種々の材料(特に成形用樹脂)と組み合わせて使用すると、材料の特性(安定性など)を大きく改善できる。

実施例

- 10 以下に、実施例及び比較例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

実施例 A 1



- 15 アダマンチルビス(ジフェニルホスフェート)を、上記反応式に従って調製した。

- 滴下漏斗、ジムロート冷却器、塩化カルシウム(CaCl₂)管を装着した500mLの3つ口フラスコに、アダマンタンジオール40.1g(238mmol)、ピリジン235.1g(2.97mol)を加え、60℃で攪拌しながら、ジフェニルホスホロクロリデート159.7g(595mmol)を30分かけて滴下した。滴下終了後、90℃で2.5時間反応させた。

- 反応液を室温まで冷却し、酢酸エチル400mLおよび水400mLを加え、目的物を抽出した。さらに、有機層を2N(2mol/L)塩酸400mLで3回、飽和炭酸ナトリウム水溶液400m

Lで3回、水400mLで1回の順で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、エバポレートした。

得られたオイルを酢酸エチル(90mL)－ヘキサン(200mL)の混合溶媒から再結晶し、アダマンチルビス(ジフェニルホスフェート)を得た。¹H NMRの結果を図1に、IRスペクトルの結果を図2に示す。

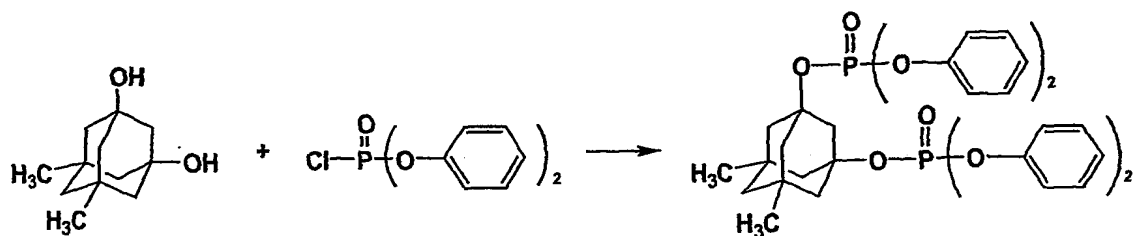
収量：106.5g

収率：71%

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): 7.33～7.15 (m, 20H)、2.48 (s, 2H)、2.39 (s, 2H), 2.13～2.04 (q, 8H)、1.52 (s, 2H)

IRスペクトル (cm⁻¹): 2926、1590、1491 (ベンゼン環)、1300、1281 (P=O)、1194 (P-O-C (芳香族))、984 (P-O-C)、957 (P-O-C)、932 (P-O-C)

実施例 A 2



ジメチルアダマンチルビス(ジフェニルホスフェート)を上記反応式に従って調製した。

滴下漏斗、ジムロート冷却器、CaCl₂管を装着した500mLの3つ口フラスコに、ジメチルアダマンタンジオール42.2g (215mmol)、ピリジン213g (2.69mol)を加え、60℃で攪拌しながら、ジフェニルホスホクロリデート148g (55.1mmol)を30分かけて滴下した。滴下終了後、90℃

で7時間反応させた。

反応液を室温まで冷却し、酢酸エチル400mLおよび水400mLを加え、目的物を抽出した。さらに、有機層を2N(2mol/L)塩酸400mLで3回、飽和炭酸ナトリウム水溶液400mLで3回、水400mLで1回の順で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、エバポレートした。

得られた残渣を、酢酸エチル(90mL)－ヘキサン(200mL)の混合溶媒に溶解させて再結晶を行い、ジメチルアダマンチルビス(ジフェニルホスフェート)を得た。

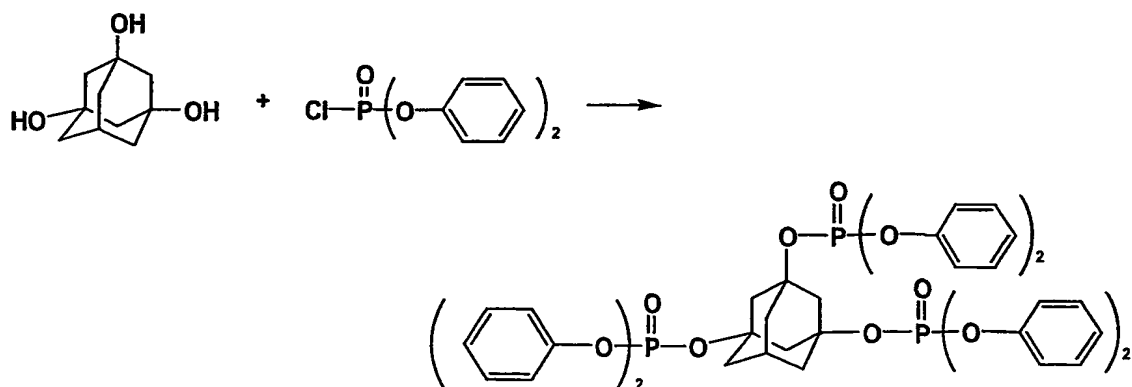
10 収量：107g

収率：75%

^1H NMR (500MHz, CDCl_3 , ppm): 7.36～7.15 (m, 20H)、2.38 (s, 2H)、1.79 (s, 8H)、1.12 (s, 2H)、0.96 (s, 6H)

15 IRスペクトル (cm^{-1}): 1592、1489 (ベンゼン環)、1293 (P=O)、1194 (P-O-C (芳香族))、994 (P-O-C)、951 (P-O-C)、932 (P-O-C)

実施例 A 3



20 アダマンチルトリス(ジフェニルホスフェート)を、上記反応式に従って調製した。

滴下漏斗、ジムロート冷却器、 CaCl_2 管を装着した500m

Lの三口フラスコに、アダマンタントリオール20g (109 mmol)、ピリジン150g (1.9 mol)を加え、70℃で攪拌しながら、ジフェニルリン酸クロライド103g (382 mmol)を25分かけて滴下した。滴下終了後、90℃で7時間反応させた。

- 5 反応液を室温まで冷却した後、ジクロロメタン300mLで抽出し、2N (2 mol/L) 塩酸170mLで3回、水300mLで1回、15重量% Na₂CO₃水溶液300mLで2回、水300mLで1回の順に洗浄した。有機層を硫酸ナトリウム上で乾燥した後、溶媒を留去し、目的物であるアダマンチルトリス(ジフェニルホスフェート)を淡黄色オイルとして得た。

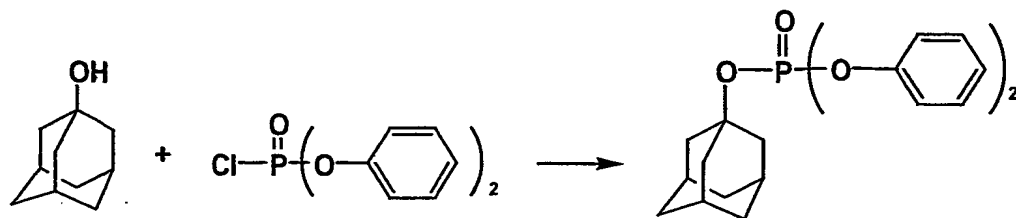
収量：81.3g

収率：85%

IRスペクトル (NEAT, cm⁻¹): 1593、1491、1289、1217、1190、1163、1103、1019

- 15 ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): 7.31~7.14 (m, 30H)、2.55~2.48 (q, 7H)、2.03 (s, 6H)

実施例 B 1



- 20 アダマンチルジフェニルホスフェートを上記反応式に従って調製した。

- 温度計、攪拌装置、滴下漏斗、CaCl₂管および冷却管を備えたフラスコに、1-アダマンタノール45g (0.29 mol)、ピリジン117g (1.5 mol)を加え、60℃で攪拌した。激しく攪拌しながら、ジフェニルリン酸クロライド95g (0.35 m

mol) を滴下した。滴下終了後、90℃で3時間反応させた。次に、室温まで冷却した後、反応混合液に、酢酸エチル700mLを加え、水700mLで2回、1N (1mol/L) 塩酸700mLで3回、15重量% Na₂CO₃水溶液700mLで3回、水700mLで2回の順に洗浄した。有機層を硫酸ナトリウム上で乾燥し、溶媒を留去した後、酢酸エチル-ヘキサン (1:2) 混合溶媒で結晶化させ、目的物であるアダマンチルジフェニルホスフェートを得た。¹H NMRの結果を図3に、IRスペクトルの結果を図4に示す。

10 収量: 109 g

収率: 97%

純度: 98.6% (GC面積比)

融点: 47℃

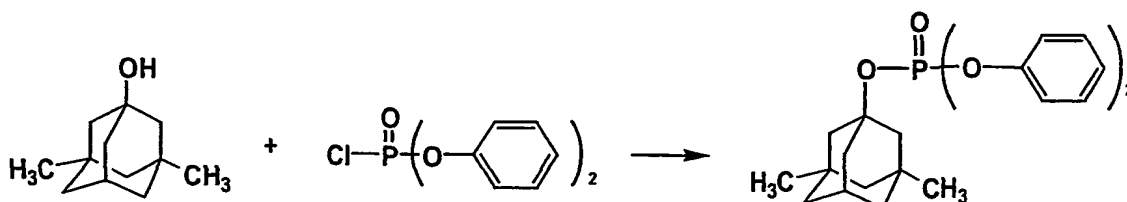
熱分解温度: 220℃

15 質量分析: m/z 384

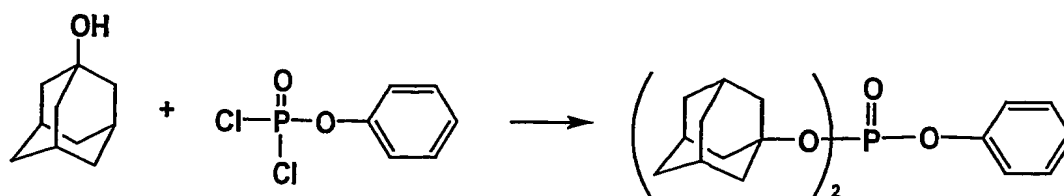
¹H NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): 7.35~7.16 (m, 10H, phenyl)、2.20 (s, 3H, 橋頭)、2.14 (d, 6H, 2位、8位、10位)、1.63 (t, 6H, 4位、6位、9位)

20 IRスペクトル (cm⁻¹): 2910~2855、1590、1489、1285、1192、1017、945、775、688

実施例B2



25 ジメチルアダマンチルジフェニルホスフェートを上記反応式に従



ビス(アダマンチル)フェニルホスフェートを上記反応式に従って調製した。

50 mL の 3 つ口フラスコに滴下漏斗、ジムロート冷却器、CaC
 5 1₂ 管を装着し、アダマンタノール 50 g (0.33 mol)、ピリ
 ジン 126 g (1.6 mol) を加え、60℃で攪拌した。この反
 応混合物中に、フェニルリン酸ジクロライド 33 g (0.16 mol)
 1) を滴下した。滴下終了後 90℃で 6 時間反応させた。反応終了
 後、室温まで冷却した後、反応混合液に酢酸エチル 500 mL を加
 10 え、水 750 mL、2 N (2 mol/L) 塩酸 500 mL で 4 回、
 水 500 mL で 1 回、15 重量% Na₂CO₃ 水溶液 500 mL で 2
 回、水 500 mL で 1 回の順に洗浄し、有機層を硫酸ナトリウム上
 で乾燥させた。溶媒を留去した後、酢酸エチルーヘキサン (1:1.
 1) 混合溶媒から結晶化させ、目的物であるビス(アダマンチル)
 15 フェニルホスフェートを得た。

収量: 59 g

収率: 85%

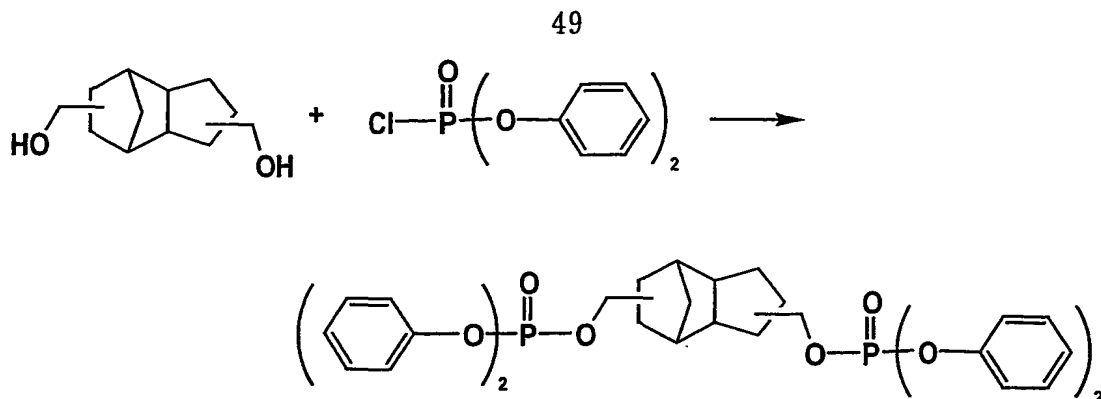
融点: 120℃

熱分解温度: 253℃

20 ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): 7.32 (t, 2H)、7.22 (d, 2H)、7.11 (t, 1H)、2.17 (s, 6H)、2.11 (d, 12H)、1.63 (s, 12H)

IR スペクトル (cm⁻¹): 2911、1489、1264、1215、1069、1009、934

25 実施例 C 1



3, 4-又は 4, 9-ビス [(ジフェニルホスホロキシ)・メチル] トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカンを上記反応式に従って調製した。

滴下漏斗、ジムロート冷却器、塩化カルシウム管を装着した 50
 5 0 mL 3 口フラスコに、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン-3, 8 又は
 4, 9-ジメタノール（米国セラニーズ社製）53. 8 g（0. 27 m
 o l）およびピリジン 273 g（3. 4 m o l）を加え、60℃で
 攪拌した。この反応混合物中にジフェニルホスホロクロリデート 1
 83 g（0. 68 m o l）を 30 分間で滴下した後、90℃で 6 時
 10 間反応させ、反応を終了した。

反応液を室温まで冷却し、酢酸エチル 500 mL で抽出を行った。
 有機層を、水、2 N（2 m o l / L）塩酸、水、15 重量% Na₂
 CO₃ 水溶液、水の順で洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥し、溶
 媒を留去して、目的物を淡黄色オイルとして得た。

15 収量：173. 8 g

収率：96%

純度：98%（高速液体クロマトグラフィー（HPLC）面積比）

融点：117℃

熱分解温度：277℃

20 IR スペクトル（NEAT、cm⁻¹）：3009、2955、15
 92、1491、1287、1192、1024、957、689

¹H NMR（400 MHz, CDCl₃, ppm）：7. 36～7.
 16（m、20H）、4. 10～3. 96（m、4H）、2. 49～

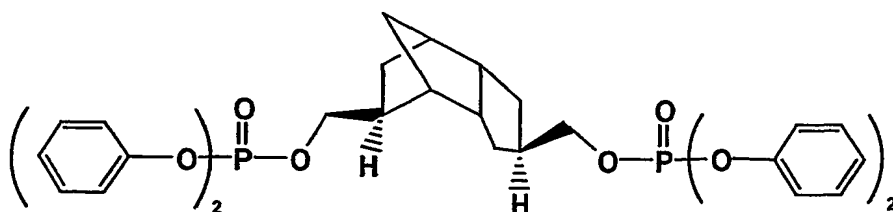
50

2. 21 (m, 3H)、2. 15~1. 95 (m, 3H)、1. 74
~1. 18 (m, 7H)、0. 95~0. 84 (m, 1H)

実施例 C 2

(4R, 8S)-ビス(ジフェニルホスホキシメチル)-(1R, 2S, 6R, 7R)-
5 トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカンを以下の方法で単離した。

前記実施例 C 1 で得られたオイルを、酢酸エチル-ヘキサン混合
溶媒中で再結晶し、(4R, 8S)-ビス(ジフェニルホスホキシメチル)-
-(1R, 2S, 6R, 7R)-トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカンを白色結晶として
得た。得られた白色結晶を HPLC により分析したところ、18. 2分
10 に 1本のピークを確認した。構造は、¹H NMRスペクトル、¹³
C NMRスペクトル、DEPTスペクトル、COSYスペクトル、
HETCORスペクトルにより確認した。再結晶収率2
5%。



15

融点：91℃

熱分解温度：264℃

IRスペクトル (cm⁻¹): 2957、1592、1489、12
93、1190、1040、1011、954、939、777、
20 760、691

¹H NMR (500MHz, CDCl₃, ppm): 7. 36~7.
16 (m, 20H)、4. 10~4. 06 (m, 2H)、3. 99~
3. 94 (m, 2H)、2. 49~2. 38 (m, 2H)、2. 32
~2. 21 (m, 1H)、2. 10 (s, 1H)、2. 05 (d, 1
25 H)、2. 03~1. 95 (m, 1H)、1. 64~1. 61 (m,

2 H)、1.56~1.49 (m、1 H)、1.37 (q、2 H)、1.27~1.21 (m、2 H)、0.92~0.85 (m、1 H)

(HPLC分析条件)

5 カラム (YMC社製 J'sphere ODS-M80 JM08S04-2546WT; 250mm×4.6mm)、溶出液 (アセトニトリル：水=60：40)、流出速度 (0.8 mL/分)、測定波長 (260 nm)、カラム槽温度 (40℃)

実施例D1

10 滴下漏斗および塩化カルシウム管を装着した容量1000 mLの3つ口フラスコに、p-キシリレングリコール25.4 g (0.18 mol)、アセトニトリル190.8 gおよびピリジン50.9 g (0.64 mol)を加え、3.5℃で攪拌した。この反応系に、ジフェニルリン酸クロライド98.8 g (0.37 mol)を45分間で滴下した後、2.0~9.5℃で1.5時間反応させ、反応
15 を終了した。この時点で、原料であるp-キシリレングリコールが完全に消費されていることをHPLCにより確認した。

反応液を氷水1300 gに投入し、目的物を析出させ、濾取した。次いで、目的物を冷メタノール200 mL中で洗浄し、濾取した。目的物 (p-キシリレングリコールビス (ジフェニルホスフェート))
20 をアセトニトリル200 mLから再結晶し、精製を行った。

収量：99.6 g

収率：90%

純度：95% (HPLC面積比)

融点：101℃ (熱分解温度：241℃)

25 (HPLC分析条件)

カラム (YMC社製 J'sphere ODS-M80 JM08S04-2546WT、250mm×4.6mm)、溶出液 (アセトニトリル：水=60：40~80：20)、流出速度 (0.8 mL/min)、測定波長 (254 nm)、カラム槽温度 (40℃)

IRスペクトル (cm^{-1}): 1590、1489、1293、1192、1015、957、816、777、691、532、504

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.33–7.16 (m, 24H)、5.25–5.24 (d, 4H)

実施例D2

滴下漏斗および塩化カルシウム管を装着した容量1000 mLの3つ口フラスコに、*o*-キシリレングリコール35.1 g (0.25 mol)、アセトニトリル160.2 gおよびピリジン70.3 g (0.89 mol)、ジフェニルリン酸クロライド136.3 g (0.51 mol)を加え、実施例1と同様の方法で反応を行い、反応生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、無色液体の目的物(*o*-キシリレングリコールビス(ジフェニルホスフェート))を得た。

収量: 140.8 g

収率: 92%

純度: 98% (HPLC面積比)

熱分解温度: 225°C。

IRスペクトル (cm^{-1}): 1590、1489、1291、1217、1190、1161、1011、953、754、689

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.40–7.09 (m, 24H)、5.25–5.24 (d, 4H)

実施例D3

滴下漏斗および塩化カルシウム管を装着した容量1000 mLの3つ口フラスコに、*m*-キシリレングリコール50.0 g (0.36 mol)、アセトニトリル372.7 gおよびピリジン100.2 g (1.3 mol)、ジフェニルリン酸クロライド194.7 g (0.73 mol)を加え、実施例1と同様の方法で反応を行い、反応生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物(*m*-キシ

リレングリコールビス（ジフェニルホスフェート）を得た。

収量：196.2 g

収率：90%

純度：97%（HPLC面積比）。

5 IRスペクトル（ cm^{-1} ）：1590、1487、1289、1215、1188、1155、1024、1010、947、754、689

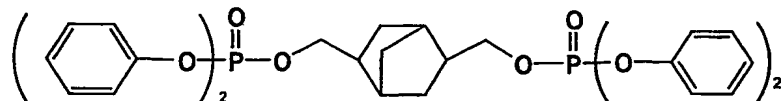
^1H NMR（400 MHz, CDCl_3 , ppm）：7.34–7.15（m, 24H）、5.21–5.19（d, 4H）

10 比較例 D 1

滴下漏斗、ジムロート冷却器及び塩化カルシウム管を装着した容量100 mLの3つ口フラスコに、p-キシリレングリコール2.5 g（18 mmol）、アセトニトリル19 gおよびピリジン5.1 g（64 mmol）を加え、室温で攪拌した。この反応系に、ジフェニルホスフェート9.9 g（37 mmol）を30分間かけて滴下した後、68℃で1.5時間反応させ、反応を終了した。

HPLCにより反応液の分析を行ったが、目的物に相当するピークは確認されなかった。

実施例 E 1



20

2,5-ビス（ジフェニルホスホキシメチル）ノルボルナンを、上記反応式に従って調製した。

滴下漏斗、ジムロート冷却器、 CaCl_2 管を装着した300 mL

Lの三口フラスコに、ノルボルナンジメタノール19.3g (147 mmol)、ピリジン147g (1.86 mol)を加え、60℃で攪拌しながら、ジフェニルリン酸クロライド83.1g (309 mmol)を30分かけて滴下した。滴下終了後、90℃で4時間
5 反応させた。

反応液を室温まで冷却した後、ジクロロメタン300mLで抽出し、2N (2 mol/L) 塩酸170mLで3回、水300mLで1回、15重量% Na₂CO₃水溶液300mLで2回、水300mLで1回の順に洗浄した。有機層を硫酸ナトリウム上で乾燥した後、
10 溶媒を留去し、目的物である2, 5-ビス (ジフェニルホスホキシメチル) ノルボルナンを得た。

収量: 70.6 g

収率: 92 %

IRスペクトル (cm⁻¹): 2953、1590、1489、14
15 56、1296、1217、1192、1163、1021、953、776、766、691

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): 7.33~7.
21 (m, 20H)、4.24~3.95 (m, 4H)、2.23~
0.65 (m, 10H)

20 実施例 E 2



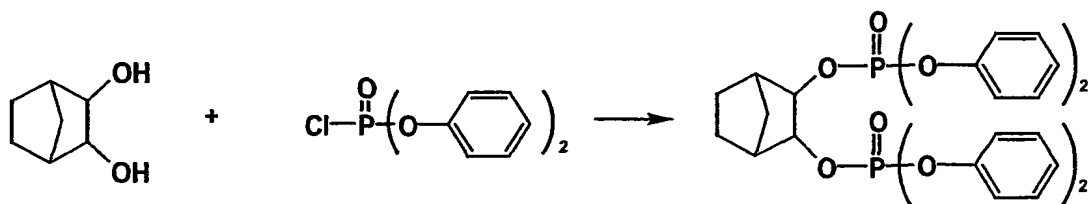
まず、上記反応式に従って、目的物の原料の2, 3-ジヒドロキシノルボルナンを調製した。

200 mLの4口フラスコに、2, 3-エポキシノルボルナン2
25 0.3g (1.85 mmol)、水50 mL、アセトン25 mL、硫酸50 μLを入れ、40℃で6時間還流した。反応液終了後、目的物

をジエチルエーテル 40 mL で 5 回抽出し、飽和食塩水で洗った後、硫酸ナトリウム上で乾燥した。溶媒を留去して、2, 3-ジヒドロキシノルボルナンを得た。

収量：20.5 g

5 収率：87%



次いで、2, 3-ビス（ジフェニルホスホロキシ）ノルボルナンを上記反応式に従って調製した。

滴下漏斗、ジムロート冷却器、CaCl₂ 管を装着した 300 mL の三つ口フラスコに、2, 3-ジヒドロキシノルボルナン 10.0 g (78.2 mmol)、ピリジン 61.7 g (780 mmol) を加え、60℃で攪拌しながら、ジフェニルリン酸クロライド 52.4 g (195 mmol) を 50 分かけて滴下した。滴下終了後、90℃で 6 時間反応させた。

15 反応液を室温まで冷却し、ジクロロメタン 300 mL で目的物を抽出し、2 N (2 mol/L) 塩酸 170 mL で 3 回、水 300 mL で 1 回、15 重量% Na₂CO₃ 水溶液 300 mL で 2 回、水 300 mL で 1 回の順に洗浄した。有機層を硫酸ナトリウム上で乾燥した後、溶媒を留去して淡黄色オイルを得た。このオイルをカラムクロマトグラフィー（溶出液＝酢酸エチル／ヘキサン＝5／3）にか

20 け、目的物である 2, 3-ビス（ジフェニルホスホロキシ）ノルボルナンを単離した。

収量：36.5 g

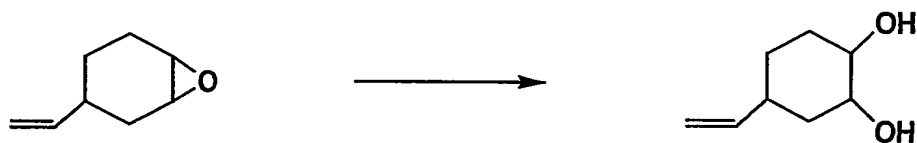
収率：79%

25 IR スペクトル (NEAT, cm⁻¹): 1592, 1489, 12

83、1217、1190、1163、1084、1063、1026、1011

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.32~7.13 (m, 20H)、4.77~4.73 (m, 2H)、2.57 (d, 1H)、2.39 (s, 1H)、2.16 (d, 1H)、2.03~1.97 (q, 1H)、1.66~1.55 (m, 2H)、1.19~1.08 (m, 2H)

実施例 E 3



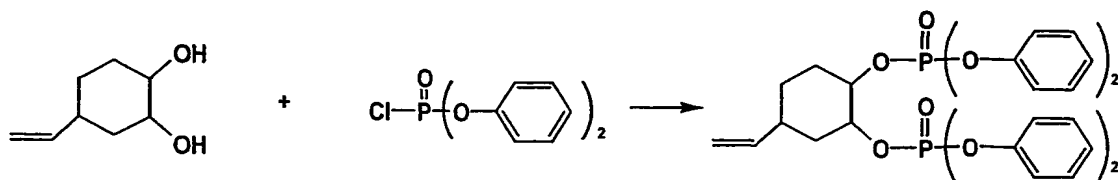
10

まず、上記反応式に従って、目的物の原料の1, 2-ジヒドロキシ-4-ビニルシクロヘキサンを調製した。

100 mL の二口フラスコに、4-ビニルシクロヘキセン-1, 2-エポキシド 15.9 g (128 mmol)、水 40 mL、アセトン 20 mL、硫酸 40 μL を入れ、75 $^{\circ}\text{C}$ で4時間還流した。反応終了後、目的物をジエチルエーテル 60 mL で4回抽出し、飽和食塩水で洗った後、硫酸ナトリウム上で乾燥した。溶媒を留去して、1, 2-ジヒドロキシ-4-ビニルシクロヘキサンを得た。

収量：16.4 g

20 収率：90%



次いで、1, 2-ビス(ジフェニルホスホロキシ)-4-ビニルシクロヘキサンを上記反応式に従って調整した。滴下漏斗、ジムロ

ート冷却器及びCaCl₂管を装着した300mLの三つ口フラスコに、1, 2-ジヒドロキシー-4-ビニルシクロヘキサン9.9g (69.6mmol)とピリジン55.6g (703mmol)を加え、60℃で攪拌しながら、ジフェニルリン酸クロライド46.9g (175mmol)を15分かけて滴下した。滴下終了後、90℃で6時間反応させた。

反応液を室温まで冷却し、ジクロロメタン300mLで目的物を抽出し、2N (2mol/L)塩酸150mLで3回、水300mLで1回、15重量%Na₂CO₃水溶液300mLで2回、水300mLで1回の順に洗浄した。有機層を硫酸ナトリウム上で乾燥した後、溶媒を留去して淡黄色オイルを得た。このオイルをカラムクロマトグラフィー (溶出液=ジクロロメタンおよび酢酸エチル) にかき、目的物である1, 2-ビス (ジフェニルホスホロキシ) -4-ビニルシクロヘキサンを単離した。

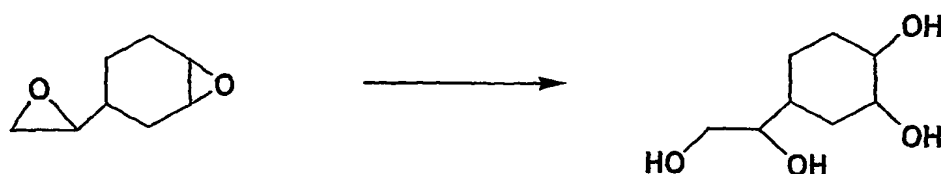
収量: 35.7g

収率: 84%

IRスペクトル (NEAT, cm⁻¹): 1592, 1489, 1287, 1227, 1190, 1163, 1046, 1024, 1011

¹H NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): 7.34~7.15 (m, 20H), 5.70~5.61 (m, 1H), 4.97~4.92 (m, 2H), 4.87~4.85 (m, 1H), 4.84~4.75 (m, 1H), 2.34~2.30 (m, 1H), 1.91~1.85 (m, 3H), 1.73~1.67 (t, 1H), 1.56~1.51 (m, 1H), 1.47~1.40 (m, 1H)

実施例 E 4



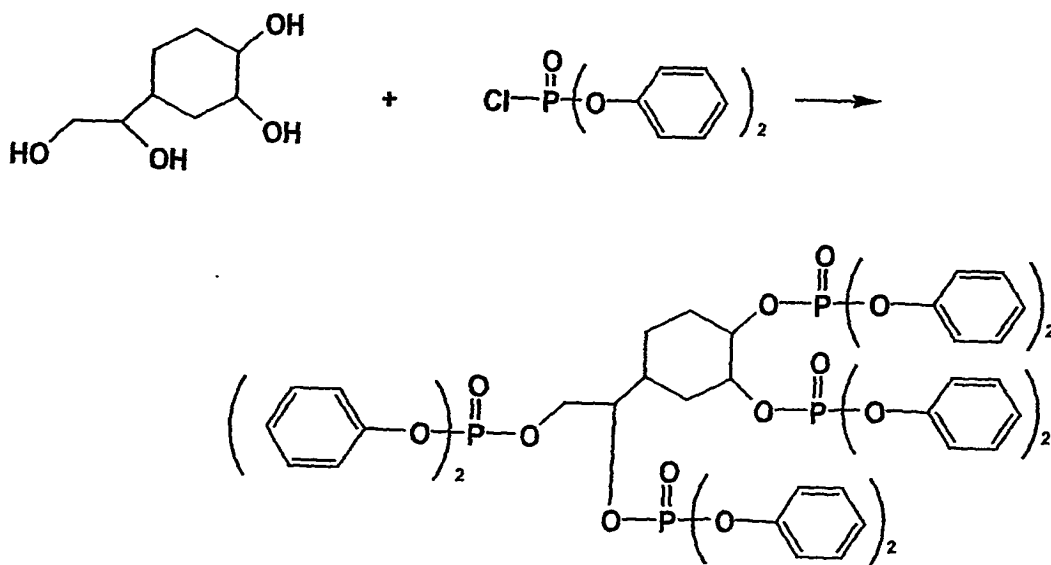
まず、上記反応式に従って、目的物の原料の1, 2-ジヒドロキシ-4-(1', 2'-ジヒドロキシエチル)シクロヘキサンを調製した。

- 5 100 mL の二口フラスコに、4-ビニルシクロヘキセン ジオキシド 20.0 g (143 mmol)、水 50 mL、アセトン 25 mL、硫酸 50 μ L を入れ、室温で4時間反応させた。

反応終了後、10重量%炭酸ナトリウム水溶液で反応液を中和し、溶媒を留去して、1, 2-ジヒドロキシ-4-(1', 2'-ジヒドロキシエチル)シクロヘキサンを得た。

収量：23.4 g

収率：93%



- 次いで、1, 2-ビス(ジフェニルホスホロキシ)-4-[1', 2'-ビス(ジフェニルホスホロキシ)エチル]シクロヘキサンを上記反応式に従って調製した。

滴下漏斗、ジムロート冷却器、 CaCl_2 管を装着した 300 mL の三口フラスコに、1, 2-ジヒドロキシ-4-(1', 2'-ジヒドロキシエチル)シクロヘキサン 10.0 g (56.6 mmol)

1)、ピリジン 68.3 g (863 mmol) を加え、60℃で攪拌しながら、ジフェニルリン酸クロライド 76.3 g (284 mmol) を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、90℃で 6 時間反応させた。

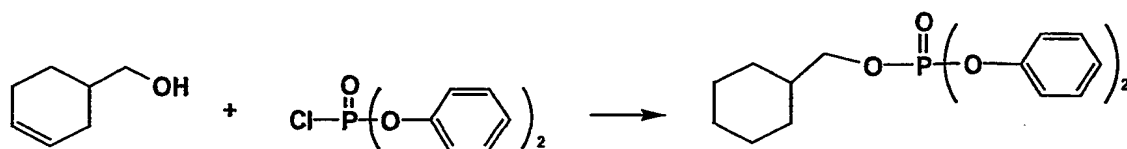
反応液を室温まで冷却し、ジクロロメタン 300 mL で目的物を
 5 抽出し、2 N (2 mol/L) 塩酸 170 mL で 3 回、水 300 mL で 1 回、15 重量% Na_2CO_3 水溶液 300 mL で 2 回、水 300 mL で 1 回の順に洗浄した。有機層を硫酸ナトリウム上で乾燥した後、溶媒を留去して淡黄色オイルを得た。このオイルをカラムクロマトグラフィーにかけ、目的物を単離した。

10 収量：57.53 g

収率：92%

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.37 ~ 7.15 (m, 40 H), 4.92 ~ 3.54 (m, 5 H), 2.32 ~ 1.41 (m, 7 H)

15 実施例 E 5



1 - ジフェニルホスホロキシメチル - 3 - シクロヘキセンを、上記反応式に従って調整した。

滴下漏斗、ジムロート冷却器、 CaCl_2 管を装着した 500 mL の三つ口フラスコに、3 - シクロヘキセン - 1 - メタノール 12.0 g (107 mmol)、ピリジン 46.5 g (588 mmol) を加え、室温で攪拌しながらジフェニルリン酸クロライド 31.6 g (118 mmol) を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、60℃で 5 時間反応させた。

25 反応液を室温まで冷却し、ジクロロメタン 300 mL で目的物を抽出し、水 150 mL で 1 回、2 N (2 mol/L) 塩酸 150 mL

Lで2回、水150mLで1回、10重量% Na_2CO_3 水溶液150mLで2回、水50mLで1回の順に洗浄した。有機層を硫酸ナトリウム上で乾燥し、エバポレートし目的物を無色液体として得た。

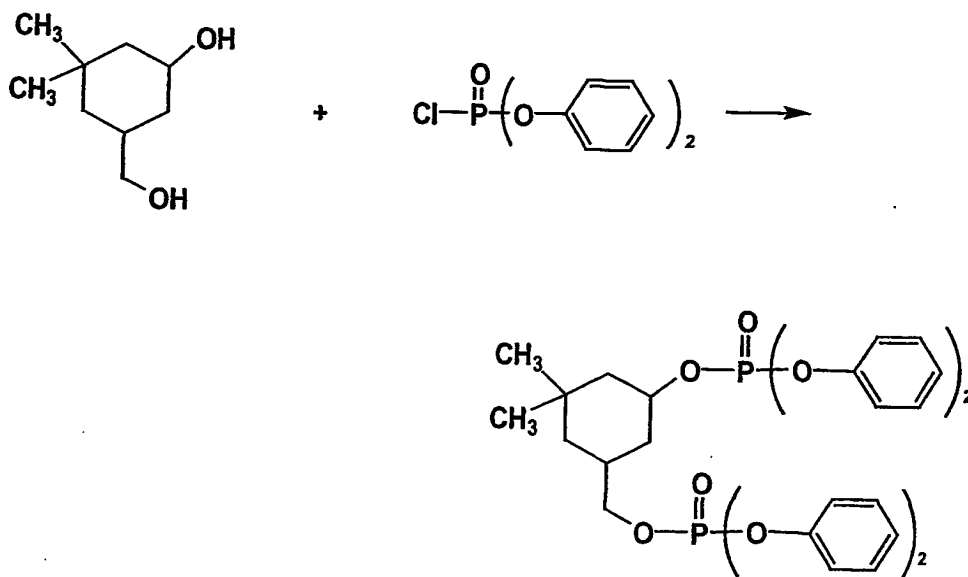
収量：40.0g

5 収率：85%

IRスペクトル (NEAT, cm^{-1}): 1585、1480、1287、1189、1163、1051、1022、1010

^1H NMR (500MHz, CDCl_3 , ppm): 7.35~7.16 (m, 10H)、6.10~6.01 (m, 2H)、4.16~4.10 (t, 2H)、2.11~1.96 (m, 4H)、1.77~1.71 (m, 2H)、1.35~1.29 (m, 1H)

実施例 E 6



3,3-ジメチル-5-(ジフェニルホスホキシメチ)シクロ
15 ヘキシルホスフェートを、上記反応式に従って調製した。

滴下漏斗、ジムロート冷却器、 CaCl_2 管を装着した200mLの三つ口フラスコに、3-ヒドロキシメチル-5,5-ジメチルシクロヘキサノール7.0g (44mmol)、ピリジン36.2g (457mmol)を加え、60℃で攪拌しながら、ジフェニルリ

ン酸クロライド 29.8 g (111 mmol) を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、90℃で4時間反応させた。

反応液を室温まで冷却した後、ジクロロメタン 300 mL で抽出し、2 N (2 mol/L) 塩酸 170 mL で 3 回、水 300 mL で 1 回、15 重量% Na_2CO_3 水溶液 300 mL で 2 回、水 300 mL で 1 回の順に洗浄した。有機層を硫酸ナトリウム上で乾燥した後、溶媒を留去し、目的物である 3, 3-ジメチル-5-(ジフェニルホスホロキシメチ)シクロヘキシルホスフェートを得た。

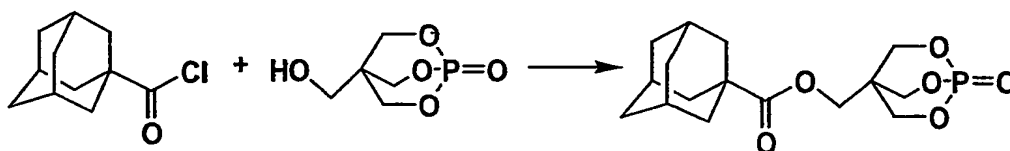
収量: 24.6 g

10 収率: 96%

IR スペクトル (NEAT, cm^{-1}): 3011、2957、1592、1491、1458、1283、1227、1190、1163、1024、1011、1001

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.36~7.14 (m, 20H)、5.03~4.99 (m, 1H)、4.03~4.00 (t, 2H)、2.10 (br, 1H)、1.99~1.95 (d, 1H)、1.80~1.76 (q, 1H)、1.67 (s, 1H)、1.44~1.40 (q, 1H)、1.28~1.24 (m, 1H)、1.22~1.14 (m, 1H)、0.92 (s, 3H)、0.85 (s, 3H)

実施例 F 1



(1-オキソ-2,6,7-トリオキサ-1-ホスファビシクロ[2.2.2]-オクト-4-イル)メチル アダマンタンカルボネートを上記反応式に従って、調製した。

500 mL の 3 つ口フラスコに滴下漏斗、ジムロート冷却器、C
a C l₂ 管を装着し、2, 6, 7-トリオキサー-1-ホスファビシ
クロ[2.2.2]オクタン-4-ヒドロキシメチル-1-オキシド 59
g (0.33 mol)、ピリジン 126 g (1.6 mol) を加え、
5 60℃で攪拌した。この反応混合物に、100 mL のアセトニトリ
ルに溶解したアダマンタンカルボン酸クロライド 80 g (0.40
mol) を滴下し、85℃で5時間反応させた。

反応液を室温まで冷却し、酢酸エチル 500 mL および水 500
mL を加え、分液漏斗に移し、有機層を分離した。この有機層を、
10 水 500 mL で1回、15 重量% Na₂CO₃ 水溶液 500 mL で2
回、水 500 mL で1回の順に洗浄した。有機層を硫酸ナトリウム
上で乾燥し、エバポレートし白色固体を得た。得られた固体をメタ
ノールで洗浄し、減圧乾燥した。¹H NMR の結果を図5に、IR
スペクトルの結果を図6に示す。

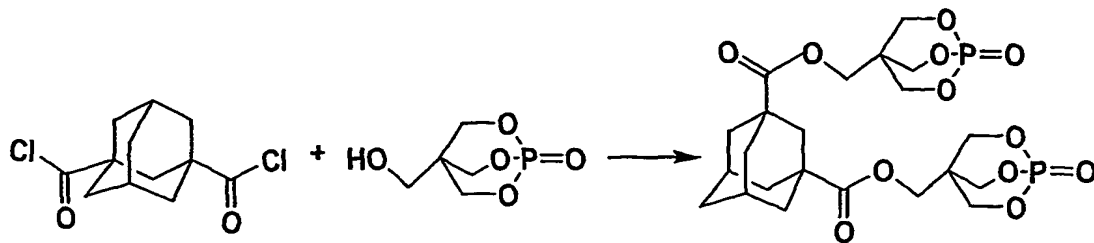
15 収量：90 g

収率：83%

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 4.59 (d, 6H)、3.91 (d, 2H)、2.05 (s, 3H)、1.86 (d, 6H)、1.73 (q, 6H)

20 IR スペクトル：2910、1728、1325、1310、1
227、1046、1036、868、847 (cm⁻¹)

実施例 F 2



ビス(1-オキソ-2,6,7-トリオキサー-1-ホスファビシクロ[2.2.2]-
25 オクト-4-イル)メチル アダマンタンカルボネートを上記反応式に

従って調製した。

500 mL 3つ口フラスコに滴下漏斗、ジムロート冷却器、CaCl₂管を装着し、2, 6, 7-トリオキサー-1-ホスファビシクロ[2.2.2]オクタン-4-ヒドロキシメチル-1-オキシド 86 g (0.48 mol)、ピリジン 76 g (0.96 mol)を加え、60℃で攪拌した。反応混合物に、100 mLのアセトニトリルに溶解したアダマンタンジカルボン酸ジクロライド 50 g (0.19 mol)を滴下し、85℃で8時間反応させた。

反応液を室温まで冷却し、酢酸エチル 500 mL および水 500 mLを加え、分液漏斗に移し、有機層を分離した。この有機層を、水 500 mLで1回、15重量% Na₂CO₃水溶液 500 mLで2回、水 500 mLで1回の順に洗浄した。有機層を硫酸ナトリウム上で乾燥し、エバポレートし白色固体を得た。得られた固体をメタノールで洗浄し、減圧乾燥した。

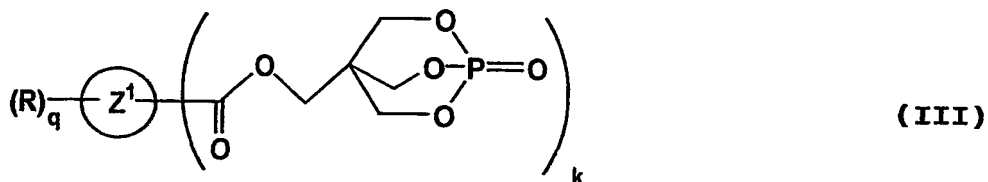
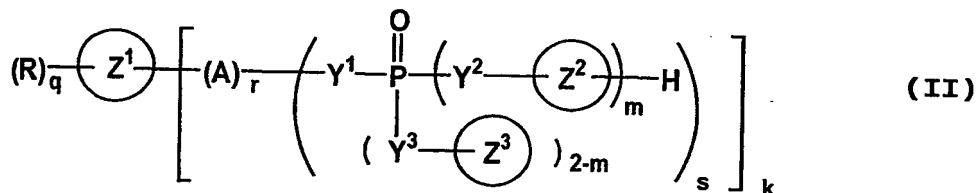
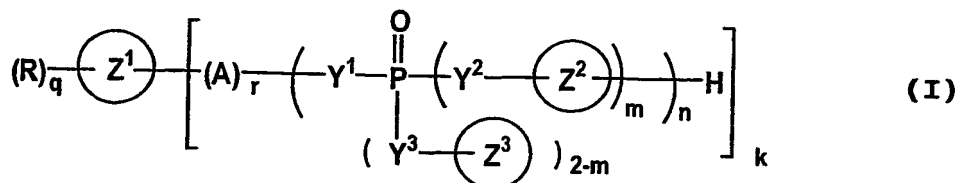
収量：88 g

収率：84%

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 4.61 (d, 12H)、4.02 (d, 4H)、2.48 (s, 2H)、2.39 (s, 2H)、2.09 (q, 8H)、1.51 (s, 2H)

請求の範囲

1. 下記式 (I)、(II) 又は (III)



5

(式中、 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 は、同一又は異なって、シクロアルカン環、シクロアルケン環、多環式脂肪族炭化水素環又は芳香族炭化水素環を示す。これらの環は置換基を有していてもよい。Rは、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロカルボキシ基、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基又はアリール基を示す。

10

Aは、アルカンに対応する多価基を示す。 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、同一又は異なって、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR^1-$ (式中、 R^1 は、水素原子又はアルキル基を示す) を示す。 k は 1～6 の整数、 m は 0～2 の整数、 n は 1 以上の整数、 q は 0～5 の整数、 r は 0 又は 1、

15

s は 1～4 の整数を示す。ただし、 Z^1 がシクロヘキサン環、 q が 0 であり、かつ k が 1 である場合、Aの係数 r は 1 であり、 Z^1 が

シクロヘキサン環、 q が 0 であり、かつ k が 2 ～ 6 である場合、 A の係数 r のうち、少なくとも 1 つが 1 である； Z^1 がベンゼン環であり、 k が 1 の場合、 A の係数 r は 1 であり、 Z^1 がベンゼン環であり、 k が 2 ～ 6 の場合、 A の係数 r のうち、少なくとも 1 つが 1 である)

で表されるリン含有化合物。

2. 環 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 が、2 環式又は 3 環式脂肪族炭化水素環である請求項 1 記載のリン含有化合物。

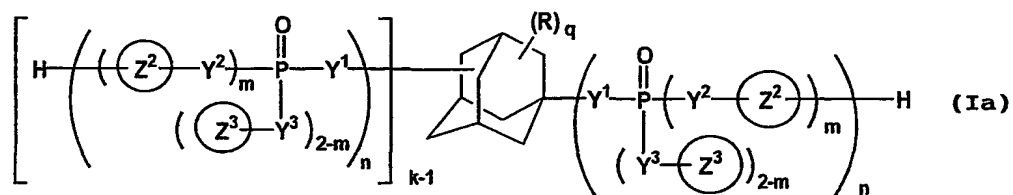
3. 環 Z^1 が、ノルボルナン環、アダマンタン環、トリシクロ
10 [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン環又はベンゼン環であり、環 Z^2 及び Z^3 が、アダマンタン環又はベンゼン環である請求項 1 記載のリン含有化合物。

4. 式 (I) において、 R が、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、 C_{1-4} アルキル基又は C_{1-4} アルコキシ基である請求項 1 記載のリン
15 含有化合物。

5. Y^1 、 Y^2 及び Y^3 が、 $-O-$ である請求項 1 記載のリン含有化合物。

6. k が 1 又は 2、 n が 1、 q が 0 ～ 2 の整数である請求項 1 記載のリン含有化合物。

20 7. 前記式 (I) で表されるリン含有化合物が、下記式 (I a)



(式中、 Z^2 、 Z^3 、 R 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 k 、 m 、 n 及び q は前記に同じ)

25 で表される請求項 1 記載のリン含有化合物。

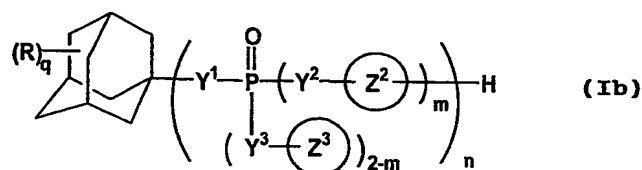
8. 式 (I a) において、 Z^2 及び Z^3 が、同一又は異なって、ベンゼン環又はアダマンタン環であり、これらの環は、置換基を有していてもよく、R が、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、 C_{1-6} アルキル基又は C_{1-6} アルコキシ基であり、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、
 5 又は $-NR^1-$ (式中、 R^1 は、水素原子又は C_{1-4} アルキル基を示す) を示し、k が 2 ~ 4 の整数、n が 1 ~ 3 の整数、q が 0 ~ 4 の整数である請求項 7 記載のリン含有化合物。

9. 式 (I a) において、 Z^2 及び Z^3 が、同一又は異なって、置換基を有していてもよいベンゼン環であり、R が C_{1-4} アルキル基
 10 であり、n が 1、q が 0 ~ 2 の整数である請求項 7 記載のリン含有化合物。

10. 式 (I a) で表される化合物が、アダマンチルビス、トリス又はテトラキス (ジ C_{6-10} アリールホスフェートあるいはアダマンチルビス、トリス又はテトラキス (ジ C_{6-10} アリールホスホル
 15 アミド) である請求項 7 記載のリン含有化合物。

11. 式 (I a) で表される化合物が、アダマンチルビス (ジフェニルホスフェート)、ジメチルアダマンチルビス (ジフェニルホスフェート) 又はアダマンチルトリス (ジフェニルホスフェート) である請求項 7 記載のリン含有化合物。

20 12. 式 (I) で表される化合物が、下記式 (I b)



(式中、 Z^2 、 Z^3 、R、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、m、n 及び q は前記に同じ) で表される請求項 1 記載のリン含有化合物。

25 13. 式 (I b) において、 Z^2 及び Z^3 が、同一又は異なって、ベンゼン環又はアダマンタン環であり、これらの環は、置換基を有

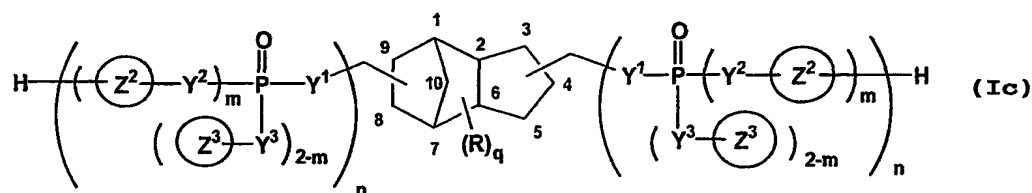
していてもよく、Rが、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、C₁₋₆アルキル基又はC₁₋₆アルコキシ基であり、Y¹、Y²及びY³が、同一又は異なって、-O-又は-NR¹-（式中、R¹は、水素原子又はC₁₋₄アルキル基を示す）であり、qが0～4の整数である請求項12記載のリン含有化合物。

14. 式(Ib)において、Rが、ヒドロキシル基、C₁₋₄アルキル基又はC₁₋₄アルコキシ基であり、qが0～2の整数である請求項12記載のリン含有化合物。

15. 式(Ib)で表される化合物が、アダマンチルジC₆₋₁₀アリアルホスフェート又はジアダマンチルC₆₋₁₀アリアルホスフェートである請求項12記載のリン含有化合物。

16. 式(Ib)で表される化合物が、アダマンチルジフェニルホスフェート、ジメチルアダマンチルジフェニルホスフェート、ビス(アダマンチル)フェニルホスフェートである請求項12記載のリン含有化合物。

17. 式(I)で表される化合物が、下記式(Ic)



（式中、Z²、Z³、Y¹、Y²、Y³、m、n及びqは前記に同じ）で表される請求項1記載のリン含有化合物。

20. 18. 式(Ic)において、Z²及びZ³が、置換されていてもよいベンゼン環であり、Rが、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、C₁₋₆アルキル基又はC₁₋₆アルコキシ基であり、Y¹、Y²及びY³は、-O-である請求項17記載のリン含有化合物。

25. 19. 式(Ic)で表される化合物が、ビス[(ジC₆₋₁₀アリアルホスホロキシ)メチル]トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン

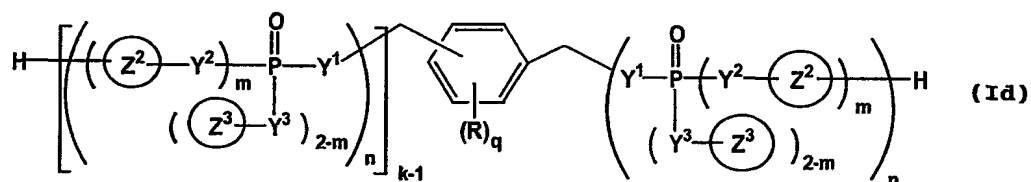
である請求項 17 記載のリン含有化合物。

20. 式 (I c) で表される化合物が、ビス [(ジフェニルホスホロキシ) メチル] トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンである請求項 17 記載のリン含有化合物。

5 21. 式 (I c) で表される化合物が、(4 R, 8 S) - ビス (ジフェニルホスホロキシメチル) - (1 R, 2 S, 6 R, 7 R) - トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンである請求項 17 記載のリン含有化合物。

22. 式 (I) で表される化合物が、下記式 (I d)

10

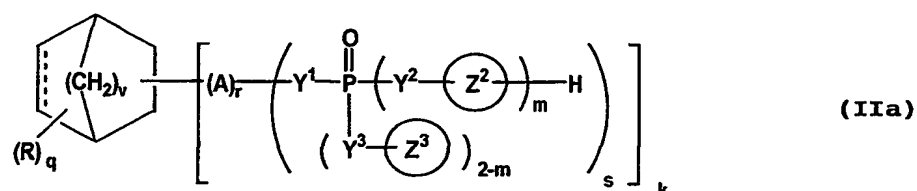
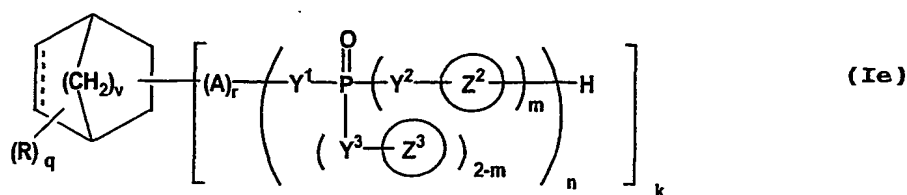


(式中、Z²、Z³、R、Y¹、Y²、Y³、m、n 及び q は前記に同じ) で表される請求項 1 記載のリン含有化合物。

23. 式 (I d) において、Z² 及び Z³ が、置換されていてもよいベンゼン環であり、Y¹、Y² 及び Y³ が、-O-である請求項 15 22 記載のリン含有化合物。

24. 式 (I d) で表される化合物が、キシリレングリコールビス (ジフェニルホスフェート) である請求項 22 記載のリン含有化合物。

20 25. 式 (I) 又は (I I) で表される化合物が、下記式 (I e) 又は (I I a)



(式中、下記構造

は、単結合又は二重結合を示す。v は 0 ~ 2 の整数を示す。Z²、Z³、R、A、Y¹、Y²、Y³、m、n、q、r 及び s は前記に同じ)

5 で表される請求項 1 記載のリン含有化合物。

26. 式 (Ie) 又は (IIa) において、Z² 及び Z³ が、置換されていてもよいベンゼン環であり、R が、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換基を有していてもよい C₁₋₆ アルキル基、C₁₋₆ アルコキシ基又はアルケニル基であり、Y¹、Y² 及び Y³ は -O- で

10 ある請求項 25 記載のリン含有化合物。

27. 式 (Ie) において、n が 1、q が 0 ~ 2 の整数、r が 1、s が 1 ~ 2 の整数である請求項 25 記載のリン含有化合物。

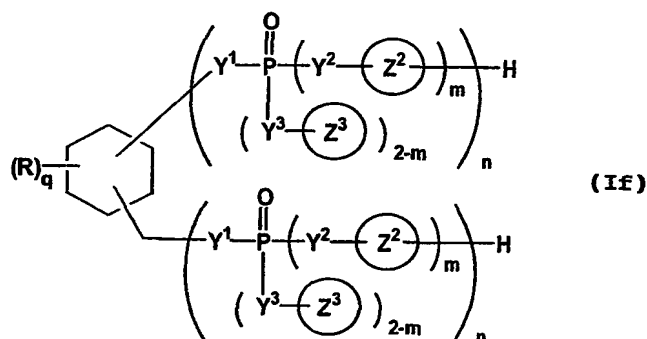
28. 式 (Ie) 又は (IIa) で表される化合物が、ビス(ジフェニルホスホロキシ)ノルボルナン; ビス(ジフェニルホスホロキシ)C₁₋₄アルキル)ノルボルナン; ビス(ジフェニルホスホロキシ)-4-C₂₋₄アルケニルシクロヘキサン; (ジフェニルホスホロキシC₁₋₄アルキル)シクロヘキセン; モノ、ジ又はトリC₁₋₄アルキル(ジフェニルホスホロキシC₁₋₄アルキル)シクロヘキシルホスフェート; 又はビス(ジフェニルホスホロキシ)-[ビス(ジフェニルホスホロキシ)C₁₋₄アルキル]シクロヘキサンである請求項 25 記載のリン含有化合物。

15

20

29. 式 (I e) 又は (I I a) で表される化合物が、2, 3-ビス(ジフェニルホスホロキシ)ノルボルナン、2, 5-ビス(ジフェニルホスホロキシメチル)ノルボルナン、1, 2-ビス(ジフェニルホスホロキシ)-4-ビニルシクロヘキサン、1-ジフェニルホスホロキシメチル-3-シクロヘキセン、3, 3-ジメチル-5-(ジフェニルホスホロキシメチル)シクロヘキシルホスフェート又は 1, 2-ビス(ジフェニルホスホロキシ)-4-[1', 2'-ビス(ジフェニルホスホロキシ)エチル]シクロヘキサンである請求項 25 記載のリン含有化合物。

30. 式 (I e) で表される化合物が、下記式 (I f)



10

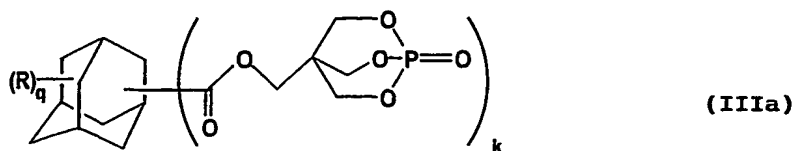
(式中、 Z^2 、 Z^3 、 R 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 m 、 n 及び q は前記に同じ) で表される請求項 25 記載のリン含有化合物。

31. 式 (I f) において、 Z^2 及び Z^3 が、同一又は異なって、ベンゼン環であり、 R が、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、 C_{1-6} アルキル基又は C_{1-6} アルコキシ基であり、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 が、同一又は異なって、 $-O-$ または $-NR^1-$ である請求項 30 記載のリン含有化合物。

32. 式 (I f) で表される化合物が、1-ジフェニルホスホロキシ-3-ジフェニルホスホロキシメチルシクロヘキサン又は 3, 3-ジメチル-5-(ジフェニルホスホロキシメチル)シクロヘキシルホスフェートである請求項 30 記載のリン含有化合物。

33. 式 (I I I) で表される化合物が、下記式 (I I I a)

71

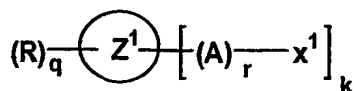


(式中、R、q 及び k は前記に同じ)

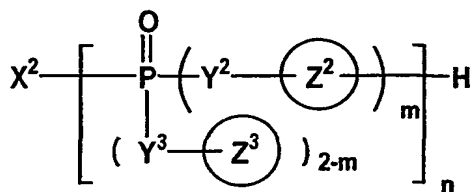
で表される請求項 1 記載のリン含有化合物。

34. 式 (IIIa) において、R が、カルボキシル基、ハロ
カルボキシル基又は C_{1-4} アルキル基である請求項 33 記載のリン
含有化合物。

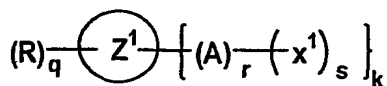
35. 下記式 (I-1)、(II-1) 又は (III-1) で表される化合物と、
下記式 (I-2)、(II-2) 又は (III-2) で表される化合物とを、それぞれ反
応させて、請求項 1 記載の式 (I)、(II) 又は (III) で表さ
れるリン含有化合物を製造する方法。



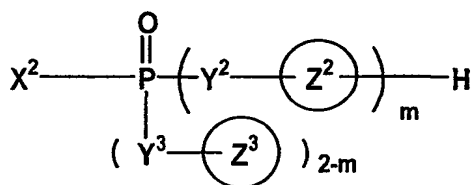
(I-1)



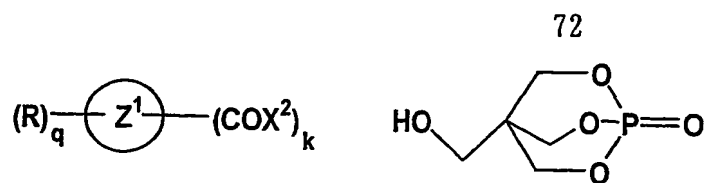
(I-2)



(II-1)



(II-2)



(III-1)

(III-2)

(式中、 X^1 は、ヒドロキシ基、チオール基、アミノ基又は置換
 アミノ基を示し、 X^2 は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基又はアル
 コキシ基を示す。 Z^1 、 Z^2 、 R 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 k 、 m 、 q 、 r 及
 5 び s は前記に同じ)

1 / 6

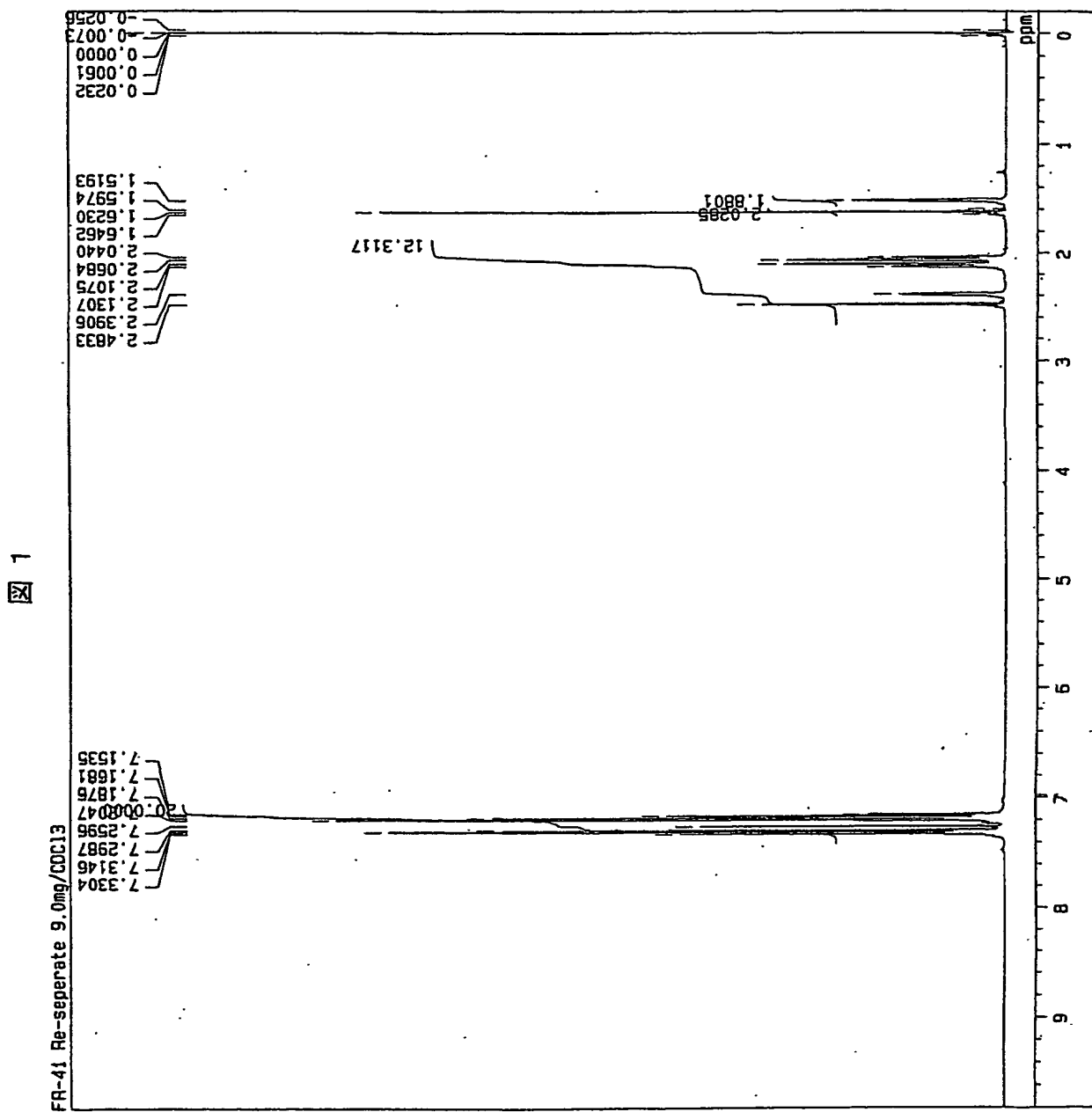
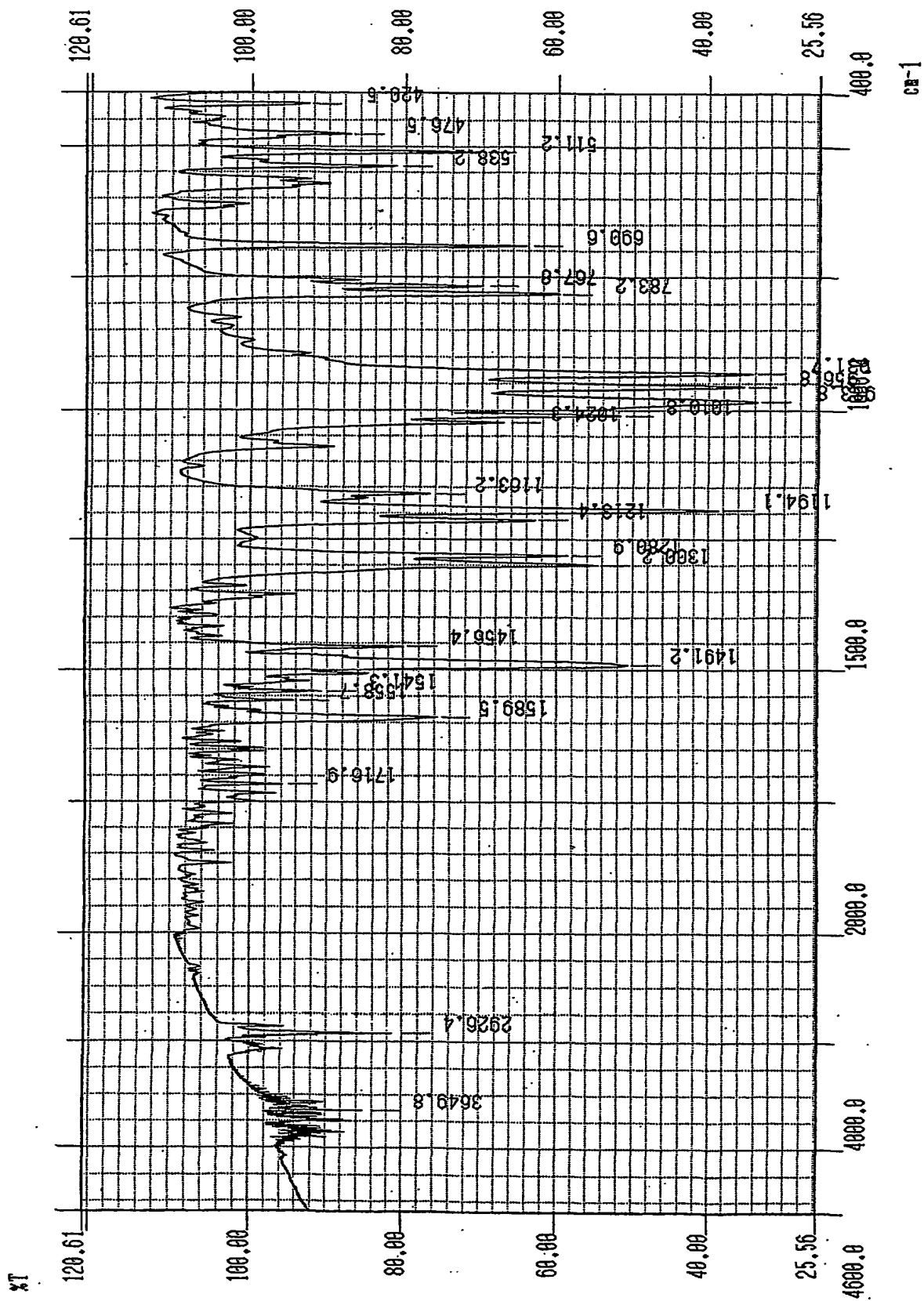


図 2



3 / 6

3

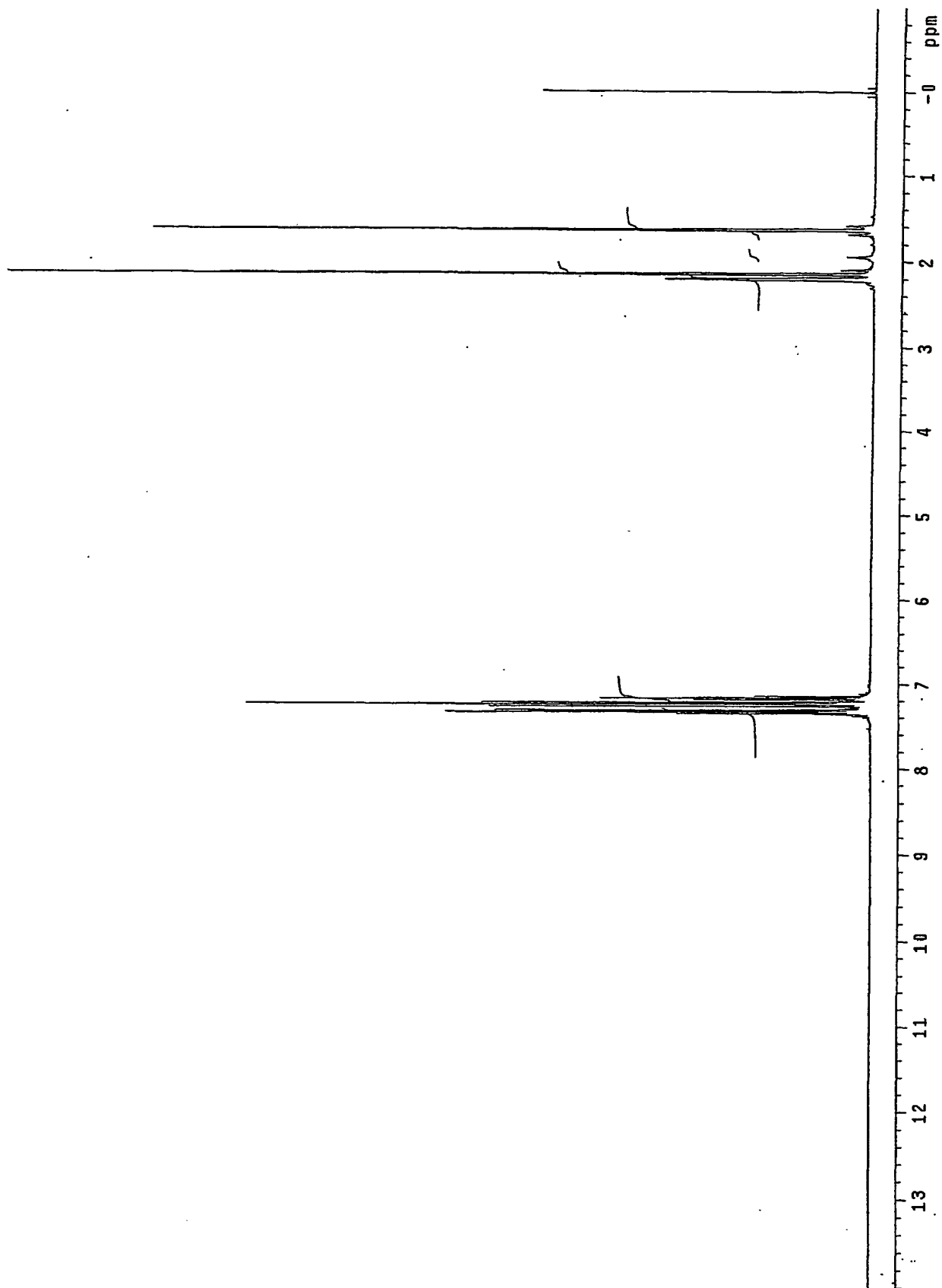
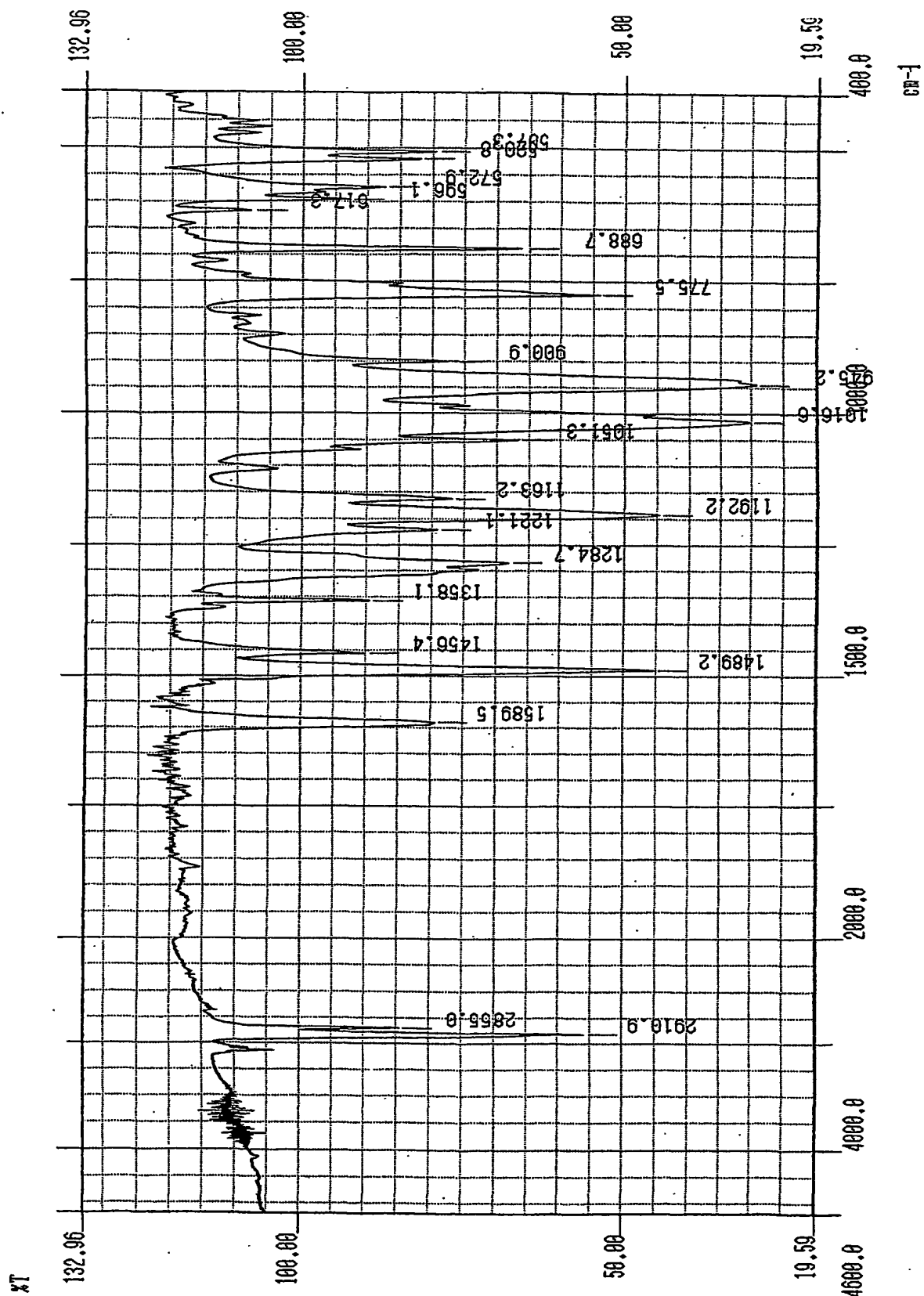


図 4



5 / 6

5

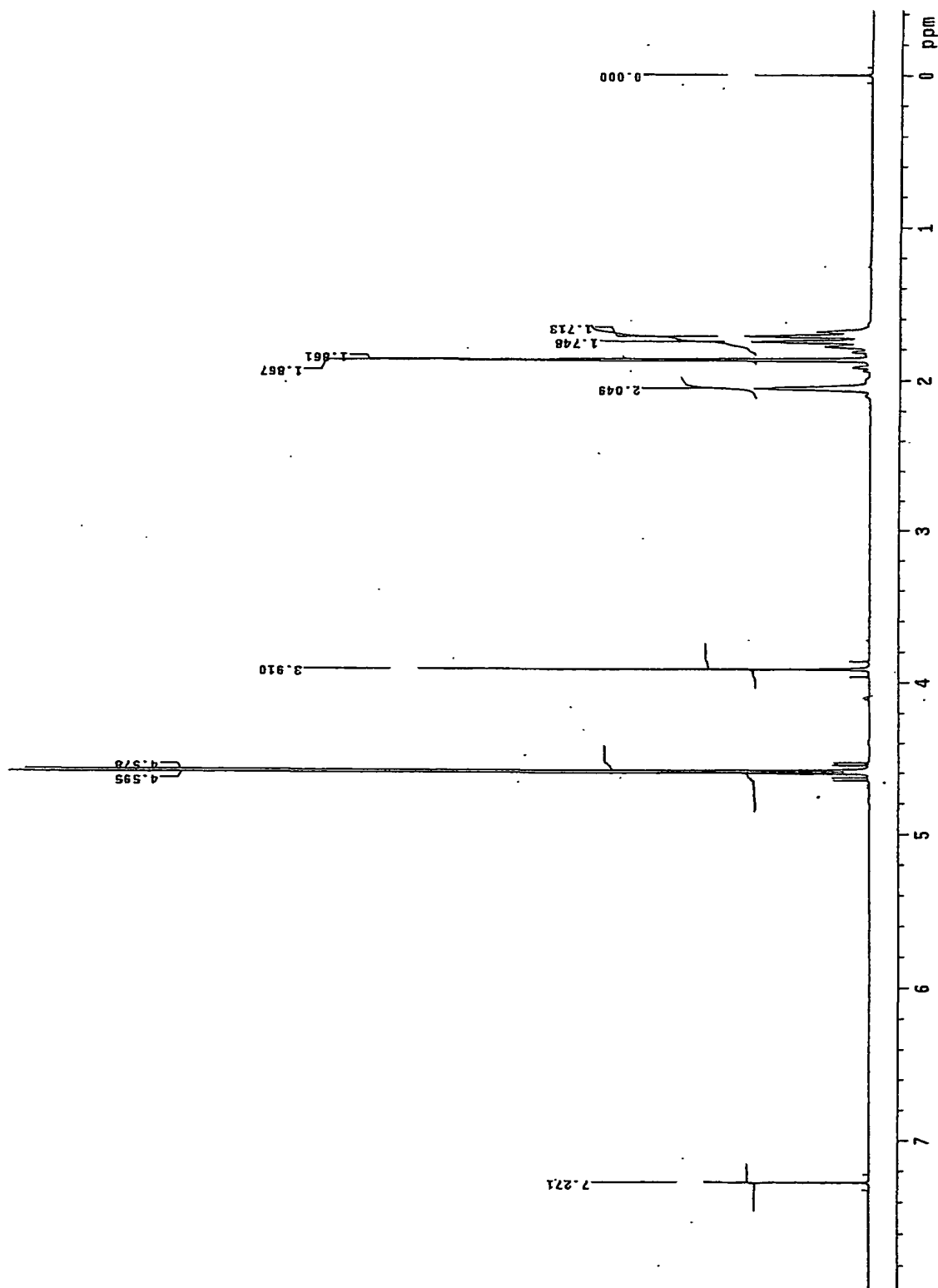
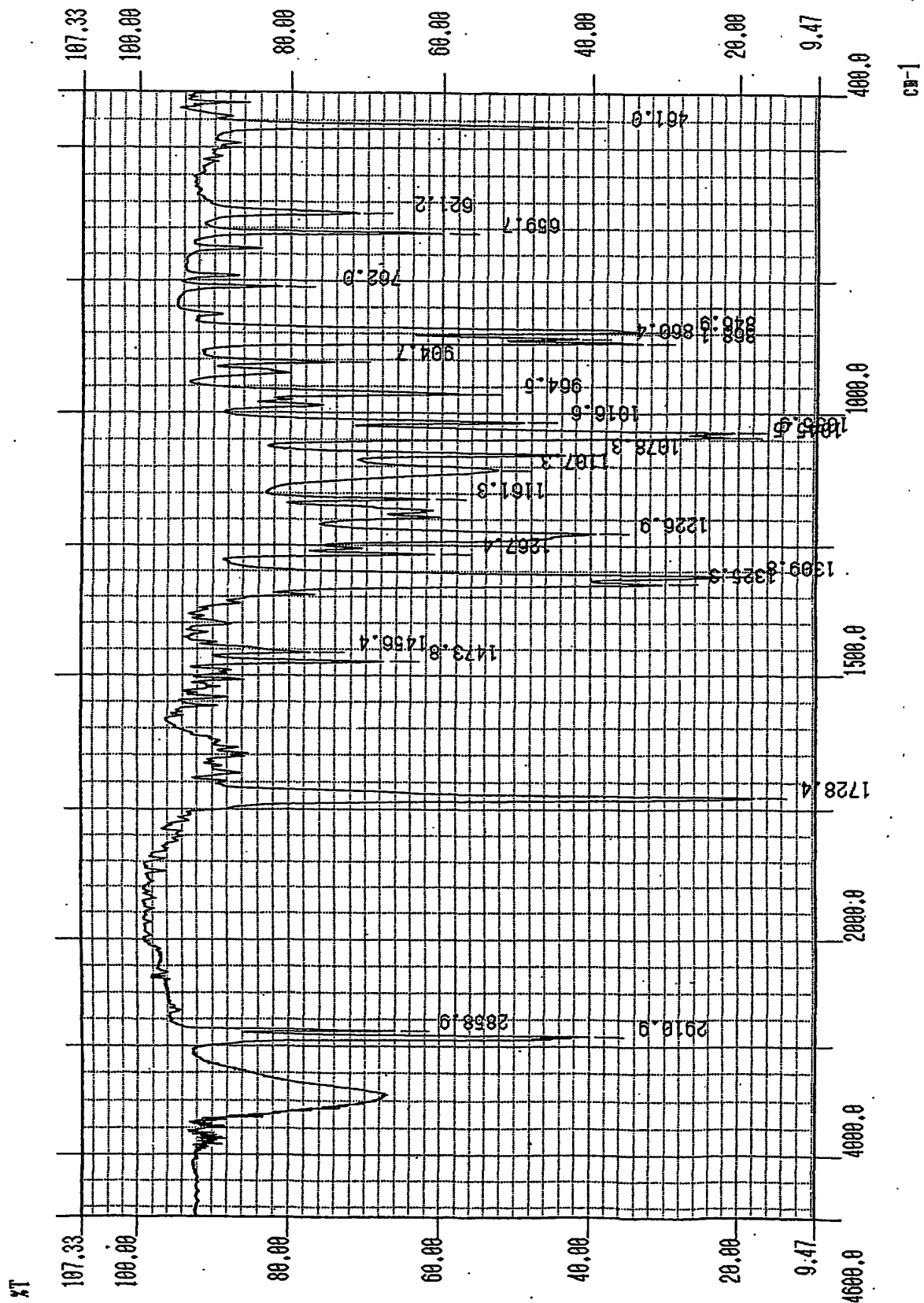


図 6





13

14

15

16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03423

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C07F9/12, C07F9/6574

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07F9/12, C07F9/6574

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	RAMOS, Socorro M. et al., Increased stability of phosphite ozonides derived from 4-hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo [2.2.2]octane, Tetrahedron Lett., 1985, Vol.26 No.48, pp.5895-5898	1, 4 2, 33-35
X A	EP 116200 A1 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD.), 22 August, 1984 (22.08.84), & JP 59-138260 A & US 4584331 A	1 2, 4, 33-35
X A	US 3947423 A (FMC Corporation), 30 May, 1976 (30.05.76) (Family: none)	1, 4, 35 33-34
X	WO 97/31925 A1 (AKZO NOBEL N.V.), 04 September, 1997 (04.09.97), & US 5616770 A	1, 3, 5-6, 22-24, 35
X	JINA, Arvind N. et al., Synthesis of affinity ligands and radioactive probes for isolation and study of myo-Inositol 1,4,5- trisphosphate binding proteins, Biochemistry, 1990, Vol.29, No.21, pp.5203-5209	1, 5-6, 30-32, 35

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to
"A" document defining the general state of the art which is not	understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is	considered novel or cannot be considered to involve an inventive
cited to establish the publication date of another citation or other	step when the document is taken alone
special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	considered to involve an inventive step when the document is
means	combined with one or more other such documents, such
"P" document published prior to the international filing date but later	combination being obvious to a person skilled in the art
than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 August, 2001 (31.08.01)

Date of mailing of the international search report
04 September, 2001 (04.09.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03423

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The subject matters of the claims are classified into the following groups.

① Claims 1 to 32 and 35 pertain to a compound represented by the formula (I) or (II) and a process for producing the same.

② Claims 33 and 34 pertain to a compound represented by the formula (III).

There is no relationship involving any special technical feature common to these groups. Consequently, these groups are not considered to be so linked as to form a single general inventive concept.

Therefore, the number of inventions disclosed in the claims of this international application is 2.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03423

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Bartlett, Paul A. et al., Synthesis of acetylenes from carboxylic acid derivatives via β -keto sulfones, J. Am. Chem. Soc., 1978, Vol.100 No.15, pp.4852-4858	1-16,35
X	JP 49-10124 B (Kao Sekken K.K.),	1-3,5-6
A	08 March, 1974 (08.03.74) (Family: none)	17-21,35
X	Simons, S. Stoney, Jr. Carboxyl-assisted hydrolyses. Synthesis and hydrolysis	1-3,5-6, 25-26,35
A	of diphenyl cis-2-(3-carboxy)norbornyl phosphates, J. Am. Chem. Soc., 1974, Vol.96 No.20, pp.6492-6498	4,27-29



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07F9/12, C07F9/6574

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07F9/12, C07F9/6574

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	RAMOS, Socorro M. et al., Increased stability of phosphite ozonides derived from 4-hydroxymethyl-1-phospha-2, 6, 7-trioxabicyclo[2. 2. 2]octane, Tetrahedron Lett., 1985, Vol. 26 No. 48, p. 5895-5898	1, 4 2, 33-35
X A	EP 116200 A1 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD.) 22. 8月. 1984 (22. 08. 84) &JP 59-138260 A &US 4584331 A	1 2, 4, 33-35
X A	US 3947423 A (FMC Corporation) 30. 5月. 1976 (30. 05. 76) (ファミリーなし)	1, 4, 35 33-34

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 08. 01

国際調査報告の発送日

04.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司

4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載された発明はそれぞれ、

①請求の範囲1～32及び35

式(I)又は(II)で表される化合物及びその製造方法

②請求の範囲33～34

式(III)で表される化合物

の群に区分され、それぞれの群の間は共通する特別な技術的特徴を含む関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。
したがって、請求の範囲に記載されている国際出願の発明の数は2である

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 97/31925 A1 (AKZO NOBEL N.V.) 4.9月.1997(04.09.97) & US 5616770 A	1, 3, 5-6, 22-24, 35
X	JINA, Arvind N. et al., Synthesis of affinity ligands and radioactive probes for isolation and study of myo-Inositol 1,4,5-trisphosphate binding proteins, Biochemistry, 1990, Vol.29 No.21, p.5203-5209	1, 5-6, 30-32, 35
A	Bartlett, Paul A. et al., Synthesis of acetylenes from carboxylic acid derivatives via β -keto sulfones, J. Am. Chem. Soc., 1978, Vol.100 No.15, p.4852-4858	1-16, 35
X A	JP 49-10124 B1 (花王石鹼株式会社) 8.3月.1974(08.03.74) (ファミリーなし)	1-3, 5-6 17-21, 35
X A	Simons, S. Stoney, Jr. Carboxyl-assisted hydrolyses. Synthesis and hydrolysis of diphenyl cis-2-(3-carboxy)norbornyl phosphates, J. Am. Chem. Soc., 1974, Vol.96 No.20, p.6492-6498	1-3, 5-6, 25-26, 35 4, 27-29



11

12

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)

[PCT18条、PCT規則43、44]

部長	審査長	審査官	審査官補	進行管理 担当官

出願人又は代理人 の書類記号 FP-01005PC	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP01/03423	国際出願日 (日.月.年) 20.04.01	優先日 (日.月.年) 26.04.00	
出願人(氏名又は名称) ダイセル化学工業株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 5 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☒ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は

☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は

☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載された発明はそれぞれ、

①請求の範囲1～32及び35

式(I)又は(II)で表される化合物及びその製造方法

②請求の範囲33～34

式(III)で表される化合物

の群に区分され、それぞれの群の間は共通する特別な技術的特徴を含む関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。
したがって、請求の範囲に記載されている国際出願の発明の数は2である

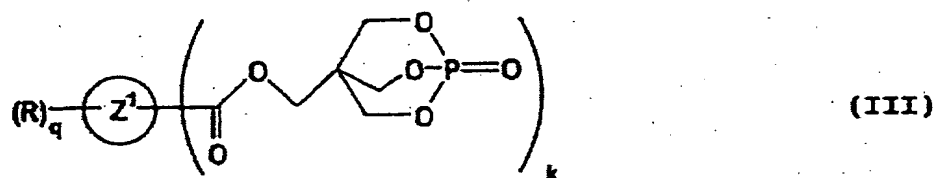
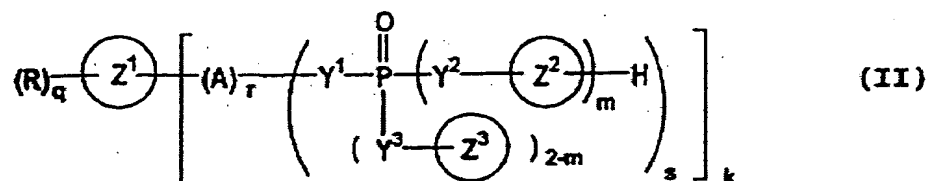
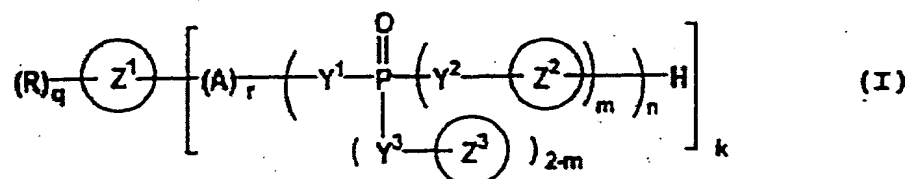
1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

本発明のリン含有化合物は、下記式(I)、(II)又は(III)で表される。



(式中、 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 は、シクロアルカン環、シクロアルケン環、多環式脂肪族炭化水素環又は芳香族炭化水素環を、 R は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロカルボキシ基、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基又はアリール基を、 A は、アルカンに対応する多価基を、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR^1-$ (R^1 は水素原子又はアルキル)を、 k は1～6の整数、 m は0～2の整数、 n は1以上の整数、 q は0～5の整数、 r は0又は1、 s は1～4の整数を示す。) 前記リン含有化合物は、耐熱性に優れ、難燃化剤、可塑剤又は安定剤として有用である。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07F9/12, C07F9/6574

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07F9/12, C07F9/6574

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	RAMOS, Socorro M. et al., Increased stability of phosphite ozonides derived from 4-hydroxymethyl-1-phospha-2, 6, 7-trioxabicyclo[2. 2. 2]octane, Tetrahedron Lett., 1985, Vol. 26 No. 48, p. 5895-5898	1, 4 2, 33-35
X A	EP 116200 A1 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD.) 22. 8月. 1984 (22. 08. 84) & JP 59-138260 A & US 4584331 A	1 2, 4, 33-35
X A	US 3947423 A (FMC Corporation) 30. 5月. 1976 (30. 05. 76) (ファミリーなし)	1, 4, 35 33-34

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 08. 01

国際調査報告の発送日

04.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司



4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 97/31925 A1 (AKZO NOBEL N.V.) 4.9月.1997(04.09.97) & US 5616770 A	1, 3, 5-6, 22-24, 35
X	JINA, Arvind N. et al., Synthesis of affinity ligands and radioactive probes for isolation and study of myo-Inositol 1,4,5-trisphosphate binding proteins, Biochemistry, 1990, Vol.29 No.21, p.5203-5209	1, 5-6, 30-32, 35
A	Bartlett, Paul A. et al., Synthesis of acetylenes from carboxylic acid derivatives via β -keto sulfones, J. Am. Chem. Soc., 1978, Vol.100 No.15, p.4852-4858	1-16, 35
X A	JP 49-10124 B1 (花王石鹼株式会社) 8.3月.1974(08.03.74) (ファミリーなし)	1-3, 5-6 17-21, 35
X A	Simons, S. Stoney, Jr. Carboxyl-assisted hydrolyses. Synthesis and hydrolysis of diphenyl cis-2-(3-carboxy)norbornyl phosphates, J. Am. Chem. Soc., 1974, Vol.96 No.20, p.6492-6498	1-3, 5-6, 25-26, 35 4, 27-29

g

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

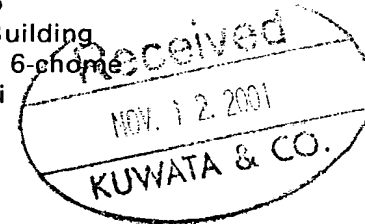
NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KUWATA, Mitsuo
10th floor, Fuyo Building
3-19, Nishitemma 6-chome
Kita-ku, Osaka-shi
Osaka 530-0047
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 01 November 2001 (01.11.01)		
Applicant's or agent's file reference FP-01005PC		
IMPORTANT NOTICE		
International application No. PCT/JP01/03423	International filing date (day/month/year) 20 April 2001 (20.04.01)	Priority date (day/month/year) 26 April 2000 (26.04.00)
Applicant DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
CN,EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
01 November 2001 (01.11.01) under No. WO 01/81356

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.91.11



Continuation of Form PCT/IB/308

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF
THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

Date of mailing (day/month/year) 01 November 2001 (01.11.01)	IMPORTANT NOTICE
Applicant's or agent's file reference FP-01005PC	International application No. PCT/JP01/03423
<p>The applicant is hereby notified that, at the time of establishment of this Notice, the time limit under Rule 46.1 for making amendments under Article 19 has not yet expired and the International Bureau had received neither such amendments nor a declaration that the applicant does not wish to make amendments.</p>	

100-100000

1

1

1

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03423

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C07F9/12, C07F9/6574

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07F9/12, C07F9/6574

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	RAMOS, Socorro M. et al., Increased stability of phosphite ozonides derived from 4-hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo [2.2.2]octane, Tetrahedron Lett., 1985, Vol.26 No.48, pp.5895-5898	1, 4 2, 33-35
X A	EP 116200 A1 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD.), 22 August, 1984 (22.08.84), & JP 59-138260 A & US 4584331 A	1 2, 4, 33-35
X A	US 3947423 A (FMC Corporation), 30 May, 1976 (30.05.76) (Family: none)	1, 4, 35 33-34
✓ X	WO 97/31925 A1 (AKZO NOBEL N.V.), 04 September, 1997 (04.09.97), & US 5616770 A	1, 3, 5-6, 22-24, 35
X	JINA, Arvind N. et al., Synthesis of affinity ligands and radioactive probes for isolation and study of myo-Inositol 1,4,5- trisphosphate binding proteins, Biochemistry, 1990, Vol.29, No.21, pp.5203-5209	1, 5-6, 30-32, 35

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
31 August, 2001 (31.08.01)

Date of mailing of the international search report
04 September, 2001 (04.09.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03423

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The subject matters of the claims are classified into the following groups.

① Claims 1 to 32 and 35 pertain to a compound represented by the formula (I) or (II) and a process for producing the same.

② Claims 33 and 34 pertain to a compound represented by the formula (III). There is no relationship involving any special technical feature common to these groups. Consequently, these groups are not considered to be so linked as to form a single general inventive concept.

Therefore, the number of inventions disclosed in the claims of this international application is 2.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03423

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Bartlett, Paul A. et al., Synthesis of acetylenes from carboxylic acid derivatives via β -keto sulfones, J. Am. Chem. Soc., 1978, Vol.100 No.15, pp.4852-4858	1-16,35
X	JP 49-10124 B (Kao Sekken K.K.),	1-3,5-6
A	08 March, 1974 (08.03.74) (Family: none)	17-21,35
X	Simons, S. Stoney, Jr. Carboxyl-assisted hydrolyses. Synthesis and hydrolysis	1-3,5-6, 25-26,35
A	of diphenyl cis-2-(3-carboxy)norbornyl phosphates, J. Am. Chem. Soc., 1974, Vol.96 No.20, pp.6492-6498	4,27-29

